

**Zur Plasmasynthese nanokristalliner, Silizium-basierter Materialien und ihrer  
thermoelektrischen Eigenschaften**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und  
Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Nils Petermann  
aus  
Bielefeld

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christof Schulz  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Kornelius Nielsch  
Tag der mündlichen Prüfung: 19.05.2016

## **Danksagung**

Meinen Eltern, die mich während des Studiums unterstützt haben – in jeglicher Hinsicht.

Meiner geliebten Katrin – für alles.

Allen Freunden, die mich daran erinnert haben, dass sich dieses Werk nicht von selber schreibt.

Den Kollegen und Leitern des Instituts für Verbrennung und Gasdynamik und des Instituts für Nanostrukturtechnik. Für Diskussionen. Für Anregungen. Für Aufmunterung. Für Ihre Zeit. Für ihre Nerven. Für ihre Geduld. Für die Möglichkeit, so frei zu forschen, wie es heute noch möglich ist.

Der DFG für ein spannendes Forschungsprogramm SPP1386.

Essen, im Mai 2016

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der Forschungsarbeit zu dieser Dissertation wurden Silizium-basierte Nanopartikel in einem Niederdruck-Mikrowellenplasmareaktor hergestellt und charakterisiert. Die Partikel wurden durch Stromsintern zu nanostrukturierten, makroskopischen Festkörpern verarbeitet und deren strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften erforscht.

Einkristalline, weich agglomerierte Nanopartikel aus Silizium, Silizium-Germanium-Legierungen und als Neuerung Silizium-Germanium-Nanopartikel-Komposite wurden über die Plasma-Pyrolyse (Zersetzung im Plasma) von Monosilan und Monogerman in einem kontinuierlich durchströmten Mikrowellen-Plasma-Reaktor hergestellt. Die elektronischen Eigenschaften wurden über eine In-situ-Dotierung der Nanopartikel mit Phosphin oder Diboran eingestellt. Durch Variation der Synthesebedingungen (Prozessdruck, Gasmassenfluss, Mikrowellenleistung) konnte der mittlere Partikel-Durchmesser (erhalten aus BET-Messungen) zwischen 5 und 50 nm und die Dotierstoffkonzentration zwischen  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  eingestellt werden. Für die Herstellung der Legierungen erlaubte der Gasphasenprozess dazu eine präzise Einstellung der Anteile der Elemente Silizium und Germanium. Die Silizium-Germanium-Nanokomposite wurden in zwei separaten Mikrowellenplasmen hergestellt, die Erzeugung des Kompositmaterials erfolgte über die Vereinigung der Aerosolströme.

In einem zweiten Verarbeitungsschritt wurden aus den Nanopartikeln in einem Stromsinterverfahren makroskopische, mechanisch stabile und belastbare Festkörper hergestellt. Diese Herangehensweise zur Herstellung von nanostrukturierten, makroskopischen Festkörpern wurde mit dem Ziel, die Wärmeleitfähigkeit des Materials zu senken erdacht. Messungen ergaben, dass die Wärmeleitfähigkeit durch die Nanostrukturen (im Vergleich zum Einkristall) erfolgreich beeinflusst (d. h. verringert) werden konnte. Dies ist von zentraler Bedeutung, da die thermoelektrische Güte Silizium im *Volumenmaterial* aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit sehr gering ist.

Die Messung der thermoelektrischen Transporteigenschaften ergab für Phosphor-dotiertes Silizium Werte (bei Raumtemperatur) für den Seebeck-Koeffizienten zwischen  $-75$  und  $-100 \text{ } \mu\text{V/K}$ , Werte für die elektrische Leitfähigkeit zwischen 800 und  $1400 \text{ S/cm}$  und Werte für die Wärmeleitfähigkeit zwischen  $30$  und  $16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Neben Partikeln aus dotiertem Silizium wurden auch Legierungen von Silizium mit Germanium hergestellt. Eine Legierung mit 20% Germanium zeigte eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit von etwa  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , was einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit nochmals um etwa den Faktor zehn (im Vergleich zu Nano-Silizium) bedeutet.

Die thermoelektrische Güte der hier hergestellten Materialien konnte gegenüber den Werten für einkristallines Silizium um ein Vielfaches verbessert werden, die besten Werte für die thermoelektrische Güte von 0,53 bei ca.  $960^\circ\text{C}$  wurden für mit 2%<sub>at</sub> Phosphor dotiertem Silizium ermittelt. Die beste thermoelektrische Güte einer Silizium-Germanium-Legierung wurde zu 0,75 berechnet, der Germaniumanteil betrug ca. 20%<sub>at</sub>. Den höchsten Wert von ca. 0,85 wurde für ein Material ermittelt, welches aus einem Silizium-Germanium-Nanopartikel-Komposit hergestellt wurde, der Germaniumgehalt betrug hier ca. 9%<sub>at</sub>.

## Abstract

Within this PhD thesis, silicon nanoparticles were generated in a low-pressure microwave-plasma reactor. Dense, nanostructured silicon bulk samples were generated by current-assisted sintering. The samples were characterized focusing on their structural and thermoelectric properties.

Single-crystalline and softly-agglomerated nanoparticles from silicon, silicon-germanium alloys and for the first time, nanocomposite materials from silicon and germanium were synthesized by plasma-induced decomposition of gaseous precursors such as monosilane in a microwave-plasma flow-reactor. Through controlling the reactor conditions such as pressure, mass flows or microwave power during the synthesis, the mean particle diameter was tuned between 5 and 50 nm. The alloy composition and the dopant concentration were tuned by adjusting the respective precursor mass-flows. Silicon-germanium nanoparticle composite materials were generated by using two independent microwave-plasma reactors, one for each sort of particles, and mixing the aerosol flows downstream of the reaction zone.

Using a second step of manufacturing, the nanoparticles were transferred to stable, dense, nanostructured bulk samples using current-assisted sintering. This route of manufacturing bulk-silicon samples was used to engineer (i.e., lower in this case) the thermal conductivity of the material. This issue is of special importance if silicon is to be used as a thermoelectric material, because the single-crystalline bulk material has a rather high thermal conductivity, which makes it inefficient from a thermoelectric point of view.

Measuring the transport properties of phosphorous-doped nano silicon revealed values between  $-75$  and  $-100$   $\mu\text{V/K}$  for the Seebeck coefficient,  $800$  to  $1400$   $\text{S/cm}$  for the electrical conductivity and  $30$  to  $16$   $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  for the thermal conductivity.

Alloys and nanoparticle composites from silicon and germanium led to further reduced thermal conductivity of the materials. An alloy with 20% germanium exhibits a very low conductivity of  $2$   $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , a reduction about a factor of ten compared to nanostructured silicon.

A tremendous improvement over the thermoelectric performance of single-crystalline bulk silicon was obtained both by the nanostructured silicon and the silicon-germanium materials. The best values for germanium-free samples were obtained at a nano-silicon sample with 2% phosphorus with a figure-of-merit of 0.53 at  $960^\circ\text{C}$ . The best silicon-germanium alloy (20% Ge) performed as good as 0.75 at  $960^\circ\text{C}$  and the best silicon-germanium composite material (9% Ge) reached up to 0.85.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung .....	3
Abstract .....	4
Abkürzungsverzeichnis .....	9
1 Einleitung .....	11
Neues in dieser Arbeit .....	13
Wegweiser durch die Arbeit .....	14
2 Synthese und Eigenschaften von Silizium-basierten Nanopartikeln .....	15
2.1 Mikrowellenplasmen .....	15
2.1.1 Erzeugung und Eigenschaften von Mikrowellenplasmen .....	16
2.2 Synthese von Nanopartikeln .....	20
2.2.1 Die Gasphasensynthese .....	20
2.3 Thermische Zersetzung (Pyrolyse) der Prekursoren .....	25
2.3.1 Silan .....	25
2.3.2 German .....	28
2.3.3 Silan-German-Gemische .....	28
2.4 Plasma-induzierte Zersetzung (Plasma-Pyrolyse) des Silans .....	28
2.5 Silizium-Nanopartikel in der Literatur .....	32
2.6 Silizium-Germanium-Legierungen in der Literatur .....	34
3 Eigenschaften von Silizium-Nanopartikeln .....	35
3.1 Dotierung von Silizium-Nanopartikeln .....	35
3.1.1 Dotiereffizienz .....	35
3.1.2 Wasserstoffterminierung von Silizium-Nanopartikeln .....	37
3.1.3 Oxidation von Silizium-Nanopartikeln .....	37
3.1.4 Lage der Dotiertatome im Nanokristall .....	37
4 Überblick über Grundlagen und Entwicklungen der Thermoelektrik .....	38
4.1 Die thermoelektrische Gütezahl $zT$ .....	38
4.2 Grundlagen der Thermoelektrik .....	39
4.2.1 Seebeck-Effekt .....	40
4.2.2 Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit .....	42
4.2.3 Elektrische Leitfähigkeit fester Körper .....	43
4.2.4 Entartete Halbleiter .....	47

4.3	Wärmeleitfähigkeit.....	47
4.3.1	Grundlagen .....	47
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit .....	49
4.3.3	Modifizierung der Wärmeleitfähigkeit.....	49
4.3.4	Stand der Forschung.....	49
4.4	Die Gütezahl $zT$ und die Effizienz thermoelektrischer Energieumwandlung .....	53
4.5	Silizium als thermoelektrisch genutztes Material .....	55
4.5.1	Anforderungen an Materialien für thermoelektrische Generatoren.....	55
4.5.2	Kommerziell erhältliche Thermoelektrika .....	56
4.5.3	Die Alternative: Silizium.....	56
4.6	Erhöhung der Güte.....	58
4.6.1	Modifizierung des Power-Faktors .....	58
4.6.2	Modifizierung der Wärmeleitfähigkeit.....	58
5	Aufbau der Syntheseanlage .....	59
5.1	Aufbau mit einem Plasmareaktor.....	59
5.1.1	Prozessbeschreibung.....	59
5.1.2	Aufbau .....	59
5.1.3	Prozessgasversorgung.....	63
5.1.4	Druckregelung.....	64
5.1.5	Reaktor .....	64
5.1.6	Filter.....	65
5.1.7	Abgasstrang.....	65
5.2	Aufbau mit zwei Plasmareaktoren .....	66
5.2.1	Prozessbeschreibung.....	66
5.2.2	Aufbau .....	66
6	Methoden .....	68
6.1	Röntgenbeugung.....	68
6.2	Gasadsorption (BET).....	69
6.3	Infrarotspektroskopie.....	71
6.4	Verarbeitung – Spark-Plasma-Sintern (Stromsintern).....	71
6.5	Transmissions-Elektronenmikroskopie .....	72
6.6	Raster-Elektronenmikroskopie .....	73
6.7	Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten .....	73

6.8	Messung der Wärmeleitfähigkeit .....	74
6.9	Dynamische Differenzkalorimetrie .....	75
7	Nanopartikelsynthese .....	76
7.1	Prozessbeschreibung .....	76
7.1.1	Plasma ohne Prekursor .....	76
7.1.2	Plasma mit Prekursor .....	77
7.2	Prozesssteuerung .....	78
7.2.1	Chemische Zusammensetzung .....	78
7.2.2	Die mittlere Partikelgröße .....	79
7.3	Einstellbare Prozessparameter .....	79
7.3.1	Reaktordruck .....	80
7.3.2	Gasmassenströme .....	81
7.3.3	Mikrowellenleistung .....	82
7.4	Umsatz .....	82
7.5	Das Produkt – Nanopartikelpulver .....	83
7.6	Fazit .....	84
8	Beschreibung des Spark-Plasma-Sinterprozesses .....	85
9	Charakterisierung .....	88
9.1	Silizium-Nanopartikel .....	88
9.1.1	Motivation .....	88
9.1.2	Synthese .....	88
9.1.3	Infrarotspektroskopie .....	88
9.1.4	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	89
9.1.5	Transmissionselektronenmikroskopie .....	91
9.1.6	Partikelgrößenverteilung .....	92
9.2	Struktur der Sinterkörper .....	93
9.3	Thermoelektrischer Transport in gesintertem Silizium .....	94
9.3.1	Qualitativer Verlauf der Messkurven .....	94
9.3.2	Der Parameter spezifische Wärmekapazität ( $c_p$ ) .....	97
9.3.3	Einfluss von Prozessierung und Rohmaterial auf die Transporteigenschaften 102	
9.3.4	Einfluss der Dotierstoffkonzentration .....	106
9.3.5	Vergleich der besten Si-Probe mit anderen Arbeiten .....	108

9.3.6	Einfluss der Sinterparameter .....	110
9.3.7	Fazit zum thermoelektrischen Transport in Silizium-Nanostrukturen .....	113
9.4	Germanium-Nanopartikel .....	113
9.4.1	Motivation.....	113
9.4.2	Synthese .....	113
9.4.3	Röntgendiffraktometrie .....	113
9.4.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	114
9.4.5	Struktur der Sinterkörper .....	115
9.5	Silizium-Germanium-Legierungen .....	115
9.5.1	Motivation.....	115
9.5.2	Synthese .....	116
9.5.3	Röntgendiffraktometrie .....	116
9.5.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	117
9.5.5	Infrarotspektroskopie.....	118
9.5.6	Sintern von Silizium-Germanium-Legierungen .....	119
9.5.7	Fazit zu Silizium-Germanium-Legierungen.....	119
9.6	Silizium-Germanium-Komposite .....	119
9.6.1	Motivation.....	119
9.6.2	Synthese .....	120
9.6.3	Röntgendiffraktometrie.....	120
9.6.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	121
9.6.5	Sintern von Silizium-Germanium-Kompositen .....	122
9.6.6	Fazit zur Herstellung von Silizium-Germanium-Nanokompositen .....	123
9.7	Thermoelektrischer Transport an gesintertem Silizium-Germanium .....	123
9.7.1	Transportdaten der Si-Ge-Komposite und SiGe-Legierungen .....	124
9.7.2	Der Erfolg der Nanostrukturierung .....	127
9.7.3	Die thermoelektrische Gütezahl $zT$ .....	127
9.7.4	Umwandlungseffizienz der hergestellten Materialien .....	130
10	Zusammenfassung .....	131
11	Literatur .....	133
11.1	Eigene Arbeiten.....	138



# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$a$	Mittlerer Teilchenabstand
$C_0$	Wärmekapazität
$c$	Spezifische Wärmekapazität
$c_{el}$	Elektrischer Teil der spezifischen Wärmekapazität
$c_p$	Spez. Wärmekapazität bei konstantem Druck
$d$	Durchmesser
$E$	Elektrische Feldstärke
$E_{max}$	Maximum der elektrischen Feldstärke
$E_G$	Bandlücke(energie)
$E_D$	Donatorniveau
$E_A$	Akzeptorniveau
$e$	Elektrische Elementarladung
$e$	Euler'sche Zahl
$\epsilon_0$	Elektrische Dielektrizitätskonstante
$F$	Kraft
$G$	Gibbs'sche freie Enthalpie
$h$	Planck-Konstante
$\eta$	Wirkungsgrad
$J_{CL}$	Erzeugungsrate für Cluster
$j$	Stromdichte
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$k$	Wellenvektor
$K$	Geschwindigkeitskoeffizient
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$l$	Länge
$L$	Lorenz-Zahl
$m$	Masse
$m^*$	Effektive Masse
$\mu$	Beweglichkeit (Ladungsträger)
$N$	Teilchenzahl
$n_e$	Elektronendichte
$n_t$	Teilchendichte
$v_{Koll}$	Kollisionsfrequenz
$\lambda_D$	Debye-Länge

$\lambda_L$	Landau-Länge
$p$	Druck
$p_{12}$	Kollisionswahrscheinlichkeit
$p_{SiH4}$	Partialdruck Silan (andere Gase analog)
$p_s$	Sättigungsdampfdruck
$p_D$	Dampfdruck
$P$	Leistung
$q$	Ladung
$q_c$	Kondensationskoeffizient
$Q$	Massenstrom
$R$	Universelle Gaskonstante
$r$	Radius
$r^*$	Kritische Clustergröße
$\rho_L$	Dichte
$\rho_{GS}$	Sättigungsdampfdichte
$S$	Seebeck-Koeffizient (Thermoelektrik)
$S$	Sättigungsgrad (Nanopartikelentstehung)
$SSA$	Spezifische Oberfläche
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_{Ar}$	Kollisionsquerschnitt von Argon-Atomen
$\sigma_{OB}$	Oberflächenspannung
$T$	Temperatur
$T_e$	Elektronentemperatur
$T_g$	Gastemperatur
$T_H$	Temperatur der heißen Seite
$T_K$	Temperatur der kalten Seite
$T_F$	Fermi-Temperatur
$t$	Zeit
$\tau$	Mittlere Streuzeit
$1/\tau_c$	Koaleszenzfrequenz
$1/\tau_k$	Kollisionsfrequenz
$U_s$	Thermospannung (Seebeck-Spannung)
$v_{th}, v_0$	Thermische Geschwindigkeit
$V$	Geschwindigkeit
$\omega$	Anregungsfrequenz der Mikrowelle
$zT$	Dimensionslose thermoelektrische Gütezahl

# 1 Einleitung

In Zeiten des Klimawandels ist die Steigerung der Energieeffizienz und die Nutzung klimaneutraler Energieformen eine zentrale Frage – nur so kann die Reduzierung der Treibhausgasemission ohne eine Verringerung der Lebensqualität erreicht werden. Elektrizität und Mobilität werden heutzutage überwiegend über die Verbrennung fossiler Brennstoffe bereitgestellt, die nur in seltenen Fällen einen höheren Wirkungsgrad als 40% aufweist. Im Umkehrschluss heißt dies, dass über 60% der Energie ungenutzt bleiben, sei es dass sie als Abgas und Abwärme aus einem Automobil entweichen, oder dass sie als Abwärme aus industriellen Prozessen in die Umwelt abgegeben werden. Die Rückgewinnung eines Teils dieser Wärmeenergie und ihre direkte Umwandlung in elektrischen Strom, könnten in Zukunft thermoelektrische Generatoren leisten.

Das Forschungsfeld der Thermoelektrik befasst sich mit der Umwandlung von Wärme in elektrischen Strom und umgekehrt. Hierzu werden der Seebeck- beziehungsweise der Peltier-Effekt genutzt. Der Seebeck-Effekt beschreibt die Entstehung einer elektrischen Spannung, wenn ein thermoelektrisch aktives Material einem Temperaturgradienten ausgesetzt wird. Die Größe der dabei auftretenden Thermospannung ist eine Funktion des Temperaturunterschieds sowie der materialspezifischen Eigenschaften [1]. Ausgenutzt wird der Seebeck-Effekt seit Jahrzehnten zur Temperaturmessung mit Thermoelementen. Der Peltier-Effekt kommt bei der Heizung oder Kühlung von Fahrzeugsitzen, in tragbaren Kühlboxen und zur Temperaturstabilisierung von Messgeräten zum Einsatz sowie bei der Punktkühlung von Halbleiterchips.

Die Nutzung der Thermoelektrik zur Stromerzeugung hingegen ist erst seit jüngerer Zeit in der breiten Diskussion. Einsatz finden thermoelektrische Generatoren seit den 1960er Jahren auf Raumfahrtmissionen [2], bei denen eine elektrische Energieversorgung über Solarpaneele ausscheidet, wie bei den Voyager-Sonden oder bei der Cassini-Huygens-Mission. Auf der Erde sind thermoelektrische Generatoren an entlegenen Orten, zum Beispiel in Leuchttürmen entlang der russischen Küste [3] in Benutzung. Das Funktionsprinzip der dabei verwendeten Generatoren beruht auf einem Temperaturgradienten der auf der Heißeite durch einen Blocks aus radioaktivem Material als Wärmequelle und auf der Kaltseite durch die Außenluft als Wärmesenke erzeugt wird. Seit Beginn der 2000er Jahre wird der Einsatz von thermoelektrischen Generatoren im Automobilbereich erprobt, um den Treibstoffverbrauch des Motors durch den Wegfall der Lichtmaschine zu verringern [4, 5]. Ein weiterer Anwendungsbereich ist die Stromversorgung von autarken Sensoren, wodurch Batterien oder Stromleitungen eingespart werden können.

Wichtige Materialkenngrößen für die Effizienz eines Thermoelektrikums sind der Seebeck-Koeffizient  $S$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , sowie die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$ . Diese Größen gehen in die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  ein. Diese wiederum bestimmt als zusätzlicher Faktor zum Carnot-Wirkungsgrad die Effizienz der Umwandlung von Wärme zu Strom. Die Effizienz thermoelektrischer Generatoren bleibt allerdings klein im Vergleich mit der Effi-

zienz moderner Wärmekraftmaschinen, z.B. auf Turbinenbasis. Der Einsatz von thermoelektrischen Generatoren ist daher nur dort sinnvoll, wo Wärme abfällt.

Thermoelektrische Generatoren sind generell aus zwei verschiedenen Materialien aufgebaut, einem n-leitenden und einem p-leitenden, die zu Paaren angeordnet werden. Mehrere dieser Paare werden elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet, um so die Thermospannungen auf Basis des Seebeck-Effekts summieren zu können. Als Materialien für Thermoelektrika kommen verschiedene Halbleiter zum Einsatz. Für n-Schenkel sind unter anderem Bismutellurid, Bleitellurid, Kobaltantimonit oder Silizium-Germanium-Legierungen im Einsatz. Für die entsprechenden p-Schenkel werden Antimontellurid, Bleitellurid, Germanium-Silber-Antimontellurid (TAGS) und Silizium-Germanium verwendet [1]. Die hier genannten und heute am meisten eingesetzten Materialien haben einige Nachteile, die sie für einen Massenmarkt untauglich machen. Sie enthalten oft größere Anteile teurer Elemente wie Tellur oder Germanium, oder giftiger und umweltschädlicher Elemente wie Blei oder Antimon. Damit nicht genug, sind manche dieser Elemente überhaupt nicht in der notwendigen Menge verfügbar, die erforderlich wäre, um thermoelektrische Generatoren zum Beispiel flächendeckend in Automobilen, einzusetzen.

Die Effizienz der Thermoelektrika stagnierte lange Zeit, da es nicht möglich war, Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit unabhängig voneinander zu verbessern und so die thermoelektrische Güte zu steigern. Seit Mitte der 1990er Jahre ist die Forschungsaktivität allerdings wieder stark angestiegen, motiviert durch die Fortschritte in der Nanotechnologie, durch deren Einsatz eine Verbesserung der Effizienz bei altbekannten Materialsystemen postuliert wurde [6, 7]. Forciert wurden die Forschungsaktivitäten zudem durch den Anstieg der Energiekosten, welcher die Möglichkeit der Rekuperation von Prozessabwärme attraktiv werden ließ. Die Forschung dieser Arbeit zielt darauf ab, die Nachteile der klassischen Materialien der Thermoelektrik (s. o.) in einem nanostrukturierten Material auszumerzen und die Entwicklung von thermoelektrischen Generatoren aus umweltfreundlichen, verfügbaren, ungiftigen und günstigen Materialien voranzutreiben. Für diese Arbeit wurde die Untersuchung des Standardmaterials der Halbleiterindustrie ausgewählt: Silizium. Es ist als zweithäufigstes Element der Erdkruste (nach Sauerstoff) verfügbar und preiswert, dazu ungiftig und umweltverträglich. Darüber hinaus ist es hochtemperaturverträglich<sup>1</sup>, was durch die damit möglichen hohen Temperaturgradienten eine Erhöhung des Carnot-Wirkungsgrades gegenüber Materialien mit niedrigerer Operationstemperatur ermöglicht. Silizium ist per se kein gutes Thermoelektrikum, was speziell an seiner hohen Wärmeleitfähigkeit liegt. Durch die Legierung mit Germanium kann die thermoelektrische Güte gegenüber reinem Silizium mit geringem Aufwand gesteigert werden, allerdings ist dies wegen der hohen Kosten von Germanium mit einem Anstieg der Kosten verbunden. Dies ist daher weniger für einen Massenmarkt geeignet, als vielmehr für Spezialanwendungen, in denen ein höherer Preis für eine höhere Güte in Kauf genommen wird, was den Vorteil der hohen Verfügbarkeit und des günstigen Preises zwar größtenteils aufhebt, aber eine einfache Erhöhung der Güte für Spezialanwendungen ermöglicht.

---

<sup>1</sup> der Schmelzpunkt beträgt ca. 1412°C

In dieser Arbeit wird untersucht, welche Auswirkungen die Nanostrukturierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Silizium hat. Dazu werden Silizium-Nanopartikel durch Plasmasynthese hergestellt, charakterisiert und zu nanostrukturierten Festkörpern verarbeitet. An diesen wird die thermoelektrische Charakterisierung durchgeführt.

Außerdem wird untersucht, inwieweit die Beimischung von Germanium in moderaten Mengen die Materialgüte steigern kann. Neben der Herstellung und Untersuchung von Legierungen wird ein völlig neues Konzept der Mischung der beiden Materialien Silizium und Germanium realisiert und untersucht: Erstmals werden gezielt Nanokompositmaterialien hergestellt, die aus zwei verschiedenen Partikelsorten bestehen. Diese werden in zwei zunächst getrennten Mikrowellenplasmareaktoren hergestellt und stromabwärts der beiden Plasmen in der Gasphase gemischt, charakterisiert, verarbeitet und thermoelektrisch untersucht.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird die Herstellung eines dicht gesinterten, polykristallinen Siliziums (Silizium-Germaniums) angestrebt. Dazu wird ein zweistufiger Herstellungsprozess angewandt:

Im ersten Schritt wird ein Rohmaterial<sup>2</sup> (Silizium-Nanopartikel) in einem Plasmasyntheseprozess durch Pyrolyse von Monosilan hergestellt. Aus dem dadurch entstandenen Silizium-Dampf kondensieren Nanopartikel. Das Aerosol wird gefiltert und die Partikel werden gesammelt. Die Plasmasynthese ist die Methode der Wahl für Silizium-Nanopartikel als Rohmaterial für den Sinterprozess: Sphärische, einkristalline Silizium-Nanopartikel mit enger Größenverteilung gelten als Favorit für erfolgreiches, ausschussarmes Versintern von Partikeln zu dichten Festkörpern. Dies ist darin begründet, dass die sphärische Form die Ausbildung vieler Partikel-Partikel-Kontakte erlaubt, die enge Größenverteilung füllt beim Pressen Zwischenräume zwischen den Partikeln effektiv auf. Der Strom nimmt so einen gleichmäßigen Verlauf über die Probe und die Probe wird im gesamten Volumen versintert.

Ein Spark-Plasma-Sinterverfahren führt im zweiten Prozessschritt zu einem nanostrukturierten makroskopischen Festkörper, an welchem die Messung der Transportdaten erfolgt und aus welchem später Bauteile für thermoelektrische Generatoren gebaut werden können.

### Neues in dieser Arbeit

- Klärung der Eignung von Silizium-Nanopartikeln aus der Gasphasensynthese – die einen skalierbaren Herstellungsprozess für Nanomaterialien darstellt – als Grundlage für die Herstellung effizienter und preiswerter Thermoelektrika. Dies steht im Gegensatz zu Arbeiten von Bux et al. [8], in denen nanoskaliges Silizium nur auf Basis von Mahlprozessen betrachtet wurde, die nur bedingt für eine Massenproduktion geeignet sind und bei denen Prozesskontrolle, Produktreinheit und Dotierung deutlich schwieriger als im Plasmaprozess zu realisieren sind
- Herstellung von Nanopartikelkompositmaterialien in hoher Reinheit
- Herstellung von Nanopartikelkompositmaterialien mittels Plasmasynthese als skalierbare Syntheseroute

---

<sup>2</sup> Der Prozess für Herstellung von Silizium-Germanium verläuft nach demselben Prinzip.

- Analyse des Herstellungsprozess und die Auswirkungen der Prozessparameter auf die Eigenschaften der Silizium-basierten Nanopartikel
- Optimierung der Stabilität des Mikrowellen-Plasmasyntheseprozesses (initial wie auf die angestrebte Synthesedauer)
- Erprobung und Verbesserung der Verarbeitung des Rohmaterials aus Silizium-basierten Nanopartikeln zu einem nanostrukturierten Volumenmaterial
- Charakterisierung der nanostrukturierten Festkörper mit Fokus auf der Ermittlung der thermoelektrischen Güte
- Evaluierung der Möglichkeit, Nanopartikel aus Silizium-Germanium-Legierungen im Plasmaprozess herzustellen und die Auswirkungen der Legierungsbildung auf die thermoelektrische Güte
- Realisierung eines Zwei-Plasma-Prozesses mit dem Ziel, ein bisher nicht dagewesenes, auf der Nanoskala homogenes Kompositmaterial aus Silizium und Germanium herzustellen, in dem Silizium und Germanium jeweils als eigene Phase, nicht als Legierung vorliegen
- Vergleich der Legierungen und Komposite mit Fokus auf der thermoelektrischen Güte
- Evaluierung des gerechtfertigten Mehraufwands bei der Herstellung der Komposite im Vergleich zu den Legierungen

## **Wegweiser durch die Arbeit**

Diese Arbeit beleuchtet zu Beginn die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Plasmasynthese von Nanopartikeln. Dabei werden die Partikelentstehung in der Gasphase und im Anschluss die Besonderheiten der Plasmasynthese erläutert.

In Kapitel 4 werden die Grundlagen der Thermoelektrik beschreiben. Hierbei wird die Bedeutung der Transportkoeffizienten, die Gütezahl  $zT$  und ihr Einfluss auf die Umwandlungseffizienz von Wärmeenergie in elektrische Energie diskutiert.

In Kapitel 5 wird der Aufbau der Syntheseanlage zur Herstellung der Nanopartikel erläutert, das Sinterverfahren, sowie die verwendeten Methoden und Verfahren zur Charakterisierung der Partikel und der nanostrukturierten Festkörper.

Schließlich werden in Kapitel 9 die Ergebnisse der Prozessoptimierung, die Analyse der Partikel und die thermoelektrische Charakterisierung ausgewertet und diskutiert.

## 2 Synthese und Eigenschaften von Silizium-basierten Nanopartikeln

### 2.1 Mikrowellenplasmen

Der Begriff Plasma geht auf Langmuir [9] zurück, der im Jahr 1928 einen gasförmigen Materiezustand beschrieb, der geladene Teilchen enthält.

Ein heißes Gas allein ist kein Plasma. Vielmehr müssen drei Bedingungen erfüllt sein, damit die Definition eines Plasmas erfüllt wird:

- Das Medium muss nach außen hin neutral erscheinen, das heißt, dass die Anzahl der negativen Ladungen der der positiven entspricht (Quasineutralität)
- Die Eigenschaften des Plasmas müssen von der Wechselwirkung der geladenen Teilchen dominiert werden (kollektives Verhalten)
- Eine Ladung im Plasma wird auf der Mikroskala elektrisch abgeschirmt und bildet demnach kein effektives Feld aus (Debye-Abschirmung)

Die Debye-Länge ist definiert als die Länge, innerhalb derer das elektrische Feld einer Ladung auf das  $1/e$ -fache abfällt, wobei  $e$  die Euler'sche Zahl ist. Es gilt

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad \text{Formel 1}$$

dabei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T_e$  die Elektronentemperatur,  $n_e$  die Elektronendichte und  $e$  die elektrische Elementarladung. Eine grobe Abschätzung mit typischen Werten für Mikrowellenplasmen, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden<sup>3</sup>, (vergleiche [10]) ergibt eine Debye-Länge in der Größenordnung von  $1 \times 10^{-5}$  m. Da die Debye-Länge ein Maß für die Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung ist, muss für ein Plasma die Bedingung

$$a \leq \lambda_D \quad \text{Formel 2}$$

erfüllt sein, wobei der mittlere Teilchenabstand  $a = \sqrt[3]{\frac{4\pi n_t}{3}}$  ist, mit der Teilchendichte  $n_t$ . Ist diese Bedingung nicht erfüllt, liegt keine Wechselwirkung der geladenen Teilchen mehr vor und damit wird eine Bedingung für das Vorliegen des Plasmazustands nicht erfüllt.

Trotz der Quasineutralitätsforderung existieren elektrische Felder auf der Mikroskala, da die geladenen Teilchen aufgrund ihrer kinetischen Energie einen Teil des Coulomb-Potentials überwinden können. Für ein Plasma ist daher neben der Debye-Länge auch die Landau-Länge  $\lambda_L$  ein kritischer Längenparameter. Sie ist die Länge, auf der die Coulomb-Energie

---

<sup>3</sup>  $T_e = 10000$  K,  $n_e = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

zwischen zwei Ladungen gleich der mittleren kinetischen Energie der Teilchen ist und auf der Coulomb-Wechselwirkungen stattfinden. Es gilt

$$\lambda_L = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 k_B T} \cdot \quad \text{Formel 3}$$

Der mittlere Teilchenabstand  $a$  muss größer als die Landau-Länge sein, da es sonst zur Rekombination von Elektronen und Ionen käme und kein Plasma mehr vorläge.

$$a \geq \lambda_L \quad \text{Formel 4}$$

Ein Abschätzung der Landau-Länge für Mikrowellenplasmen ergibt (mit  $T_e = 10000$  K, je einfach geladene Teilchen) eine Landau-Länge von etwa 1 nm. Aus Formel 2 und Formel 4 folgt:

$$\lambda_L < a < \lambda_{\text{Debye}} \quad \text{Formel 5}$$

Der mittlere Abstand der geladenen Teilchen im Plasma muss zwischen der Landau- und der Debye-Länge liegen, der Abschätzung nach zwischen einigen Nanometern und 10  $\mu\text{m}$ .

Grundlegend unterscheiden kann man Gleichgewichtsplasmen, in denen alle Teilchen des Plasmas die gleiche Energie haben, von Nicht-Gleichgewichtsplasmen, in denen Elektronen die höchste, Ionen eine geringere und Neutralteilchen die geringste Energie haben. Mikrowellen-Plasmen gehören in die Kategorie der Nicht-Gleichgewichtsplasmen.

### 2.1.1 Erzeugung und Eigenschaften von Mikrowellenplasmen

Nach Jankowski & Reszke [11] wird ein Mikrowellen-induziertes Plasma durch den induktiven Transfer stehender Mikrowellen in eine resonante Kavität erzeugt. Das ortsfeste Maximum der Feldstärke der Mikrowelle liegt bei resonanten  $\text{TM}_{010}$  Kavitäten<sup>4</sup>, wie in dieser Arbeit verwendet, in deren Mitte. Dort wird in der Regel ein Quarzglasrohr montiert, auf dessen Volumen innerhalb der Kavität das Plasma begrenzt wird. Der Energieübertrag pro Zeit von der Mikrowelle auf ein geladenes Teilchen in der Kavität ist durch Formel 6 gegeben [11].

$$P = \frac{q^2 E_{\text{Max}}^2}{2mv} \frac{v_{\text{Koll}}^2}{v_{\text{Koll}}^2 + \omega^2} \cdot \quad \text{Formel 6}$$

Hier stehen  $q$  und  $m$  für die Ladung beziehungsweise die Masse des Teilchens,  $v_{\text{Koll}}$  für die Kollisionsfrequenz der Teilchen,  $E_{\text{max}}$  für die maximale Feldstärke und  $\omega$  für die Anregungsfrequenz der Mikrowelle [11]. Die von dem Wechselfeld der Mikrowelle auf die Teilchen des Plasmas übertragende Energie wird maximal, wenn die Anregungsfrequenz der Mikrowelle  $\omega$  gleich der Kollisionsfrequenz  $v_{\text{Koll}}$  ist [12]. Aus dem Masseunterschied zwischen Elektronen

---

<sup>4</sup>  $\text{TM}_{010}$  steht hier für die Mode der elektromagnetischen Welle: TM steht für transversal-magnetisch, was bedeutet, dass das Magnetfeld der Welle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, das elektrische Feld parallel zur Ausbreitungsrichtung steht. Die Bezeichnung 010 steht dafür, dass die stehende Welle einen Wellenberg in der Y-Richtung des Resonators ausbildet.



und Ionen von mindestens einem Faktor von 1836 (Masseverhältnis Proton-Elektron) wird ersichtlich, dass der Energieübertrag zwischen Mikrowelle und den Teilchen des Plasmas primär über die Energieaufnahme der Elektronen erfolgt. Diese sind die einzigen Teilchen, die eine nennenswerte Menge Energie aus dem schnellen Wechselfeld aufnehmen können. Von den Elektronen wird die Energie über Stoßprozesse auf die anderen Gasteilchen übertragen. Die geringe Anzahl von elastischen Kollisionen zwischen Elektronen und schweren Teilchen führt dazu, dass die Temperatur der Elektronen in mikrowellen-induzierten Plasmen deutlich über der der Schwerteilchentemperatur liegt und dass das Mikrowellenplasma daher nicht in die Kategorie thermisches Plasma (Gleichgewichtsplasma) einzuordnen ist. Dies wurde von Palomares et al. [10] gezeigt: Sie fanden für Argon-Wasserstoffplasmen (Surfatron, Mikrowellen-Anregung bei 2,45 GHz) bei Atmosphärendruck Gastemperaturen um 1400 K, sowie ein Verhältnis von  $T_e/T_g$  von etwa 7 und entsprechend eine Elektronentemperatur von knapp 10.000 K. Das Beimischen von Wasserstoff führte bei ihnen im Vergleich zu reinen Argon-Plasmen zu einer Verringerung der Elektronendichte und der Gastemperatur (um etwa 250 K) und gleichzeitig zum Anstieg der Elektronentemperatur. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der Wasserstoff zusätzliche Verlustkanäle für eine dissoziative Rekombination von Molekülonen mit Elektronen bietet. Die erhöhte Rekombinationsrate erfordert entsprechend im Gleichgewicht und zur Aufrechterhaltung des Plasmazustands eine erhöhte Generationsrate und damit eine höhere Elektronentemperatur.

Neben der Abhängigkeit vom Gasgemisch ist die Elektronendichte  $n_e$  in mikrowellen-induzierten Plasmen direkt proportional zum Druck. Sie beträgt etwa  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  bei 10 mbar und etwa  $10^{14}$ – $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bei 1000 mbar [11].

Die Kollisionsfrequenz der Teilchen im Plasma untereinander steigt mit dem Druck und der Temperatur. Der Vergleich der Kollisionsfrequenz mit der Anregungsfrequenz der Mikrowelle ist ebenfalls für die Eigenschaften des Plasmas relevant. Nach Vollath [12] können drei Fälle unterschieden werden:

- 1)  $\nu_{\text{Koll}} \ll \omega$ : Die Energie der Elektronen ist hoch genug, um die Neutralteilchen im Plasma zu ionisieren, während die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination von hochenergetischen Elektronen mit ionisierten Partikeln klein ist. Da nahezu alle Partikel als positiv geladen angesehen werden können, stoßen sie sich ab und die Agglomeration ist begrenzt. Dieser Fall ist für reduzierten Druck im Bereich weniger mbar anzunehmen.
- 2)  $\nu_{\text{Koll}} \approx \omega$ : Die Partikel werden sowohl positiv als auch negativ geladen, was zu einer verstärkten Agglomeration führt.
- 3)  $\nu_{\text{Koll}} \gg \omega$ : Die Zeit zwischen den Kollisionen ist zu kurz, die Elektronen nehmen nur wenig Energie aus der Mikrowellenstrahlung auf. Ihre Energie bleibt gering, sodass die Wahrscheinlichkeit für einen Elektroneneinfang durch die Partikel wächst und diese negativ geladen werden. Durch die Abstoßung wird wiederum das Wachstum begrenzt. Dieser Fall ist bei Atmosphärendruck anzunehmen.

Das Verhältnis von Kollisions- und Mikrowellenfrequenz in einem Argon-Plasma soll im Folgenden abgeschätzt werden:

Der van-der-Waals Radius  $\sigma_{\text{Ar}}$  von Argon beträgt 188 pm. Die Querschnittsfläche für Elektron-Argon Kollisionen beträgt  $\sigma_{\text{Ar}} = \pi(188 \text{ pm})^2 \approx 1,1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ . Laut Perrin et al. [13] liegt der totale Kollisionsquerschnitt<sup>5</sup> für Silan-Elektron-Kollisionen in der gleichen Größenordnung.

Für die thermische Geschwindigkeit gilt nach [14]  $v_{\text{th}} = \sqrt{3k_B T/m}$  und für die Kollisionsfrequenz gilt:

$$\nu_{\text{Koll,Ar}} = v_{\text{th}} \sigma_{\text{Ar}} n_{\text{Ar}}$$

Formel 7

Tabelle 1: Thermische Geschwindigkeiten und Kollisionsfrequenzen für Argon

Temperatur /K	Druck /Pa	Kollisions- Querschnitt /m <sup>2</sup>	thermische Geschwindigkeit / m s <sup>-1</sup>	Gasdichte / m <sup>-3</sup>	Kollisions- frequenz /MHz
1400	100000	$1,1 \times 10^{-19}$	934	$5,176 \times 10^{24}$	531
1400	10000	$1,1 \times 10^{-19}$	934	$5,176 \times 10^{23}$	53
1400	1000	$1,1 \times 10^{-19}$	934	$5,176 \times 10^{22}$	5

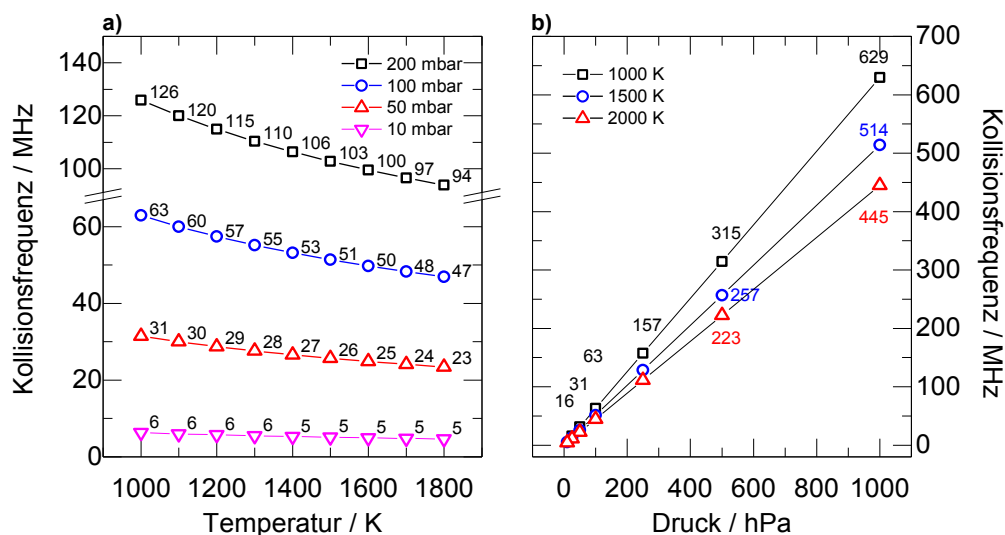


Abbildung 1: Abhängigkeit der Kollisionsfrequenz in Argon von a) der Gastemperatur, b) von dem Reaktordruck, jeweils in Argon-dominierte Gasumgebung. Die (zunächst kontra-intuitive) Abnahme der Kollisionsfrequenz mit steigender Temperatur ist durch die damit verbundene Abnahme der Teilchendichte begründet.

<sup>5</sup> Für eine Elektronenenergie zwischen einem und 100 eV

Betrachtet man Argon als ideales Gas, so ergeben sich Kollisionsfrequenzen (Tabelle 1, Abbildung 1) im MHz-Bereich, also etwas unterhalb der Anregungsfrequenz von 2,45 GHz. Für Atmosphärendruck ist entsprechend Fall 2 mit Agglomeration durch bipolare Aufladung zu rechnen. Für reduzierten Druck ergeben sich entsprechend Frequenzen im unteren MHz Bereich, wodurch die Bedingung für Fall 1 erfüllt ist, es ist unipolare Aufladung der Partikel zu erwarten.

## 2.2 Synthese von Nanopartikeln

Die Synthese oder Herstellung von Nanopartikeln kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Zum einen sind so genannte **Top-down-Ansätze** bekannt, die mit einem Volumenmaterial beginnen und über Zerkleinerung, zum Beispiel Laserablations-, Ball-Milling- oder Melt-Spinning-Prozesse aus diesem Nanopartikel erzeugen. Speziell das Ball-Milling-Verfahren ist bei der Herstellung von thermoelektrisch genutzten Materialien weit verbreitet [8, 15-18]. Dabei werden Kugelmøhlen eingesetzt, die das Volumenmaterial aufbrechen und zu feinen Partikeln zermahlen.

Bei der Laserablation wird ein Laserstrahl auf eine Oberfläche eines Festkörpers gerichtet und verdampft dabei Teile des Materials. Aus dem verdampften Material kondensieren dann Nanopartikel. Laserablationsverfahren können in flüssiger sowie in Gasphasenumgebung stattfinden.

Beim Melt-Spinning wird das Ausgangsmaterial aufgeschmolzen und tropfenweise auf eine rotierende gekühlte Scheibe gespritzt, sodass beim schlagartigen Abkühlen kleine Kristalle, meistens mit Scheibenform, entstehen.

Die **Bottom-up-Ansätze** gehen den umgekehrten Weg und setzen Nanopartikel Molekül für Molekül beziehungsweise Atom für Atom zusammen. Hierzu können nasschemische oder Gasphasenprozesse verwendet werden. Im Folgenden soll die Gasphasensynthese erläutert werden, mit dem Fokus auf der Plasmasynthese von Silizium-Partikeln, Germanium-Partikeln oder Silizium-Germanium-Legierungen in Partikelform.

### 2.2.1 Die Gasphasensynthese

Gasphasensynthese bezeichnet die Herstellung von festen Partikeln durch Nukleation aus einer (übersättigten) Gasphase.

Anhand des in Abbildung 2 dargestellten Schemas sollen zunächst die Grundlagen der Gasphasensynthese erläutert werden, bevor auf die Pyrolyse und speziell die Plasmapyrolyse von Monosilan eingegangen werden soll. Anschließend werden die Partikelbildung und dabei wiederum speziell in Plasmen auftretende Phänomene diskutiert. Zum Schluss werden die Erkenntnisse aus stationären Prozessen auf die Situation in Strömungsreaktoren übertragen.

Der Ablauf der Gasphasensynthese ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Der *Prekursor* (zum Beispiel Silan,  $\text{SiH}_4$  oder German  $\text{GeH}_4$ ) wird thermisch zersetzt. Dieser Vorgang wird als Pyrolyse bezeichnet. Aus dem Prekursor entsteht ein *übersättigter Dampf* aus den hochreaktiven Molekülen des Prekursors. Für diese hochreaktiven Moleküle (zum Beispiel  $\text{SiH}_2$ ) sind zwei Reaktionspfade möglich: Die homogenen Pfade, bei denen die Spezies untereinander weiter reagieren und die heterogenen Pfade, bei denen die hochreaktiven Moleküle mit anderen Spezies reagieren.

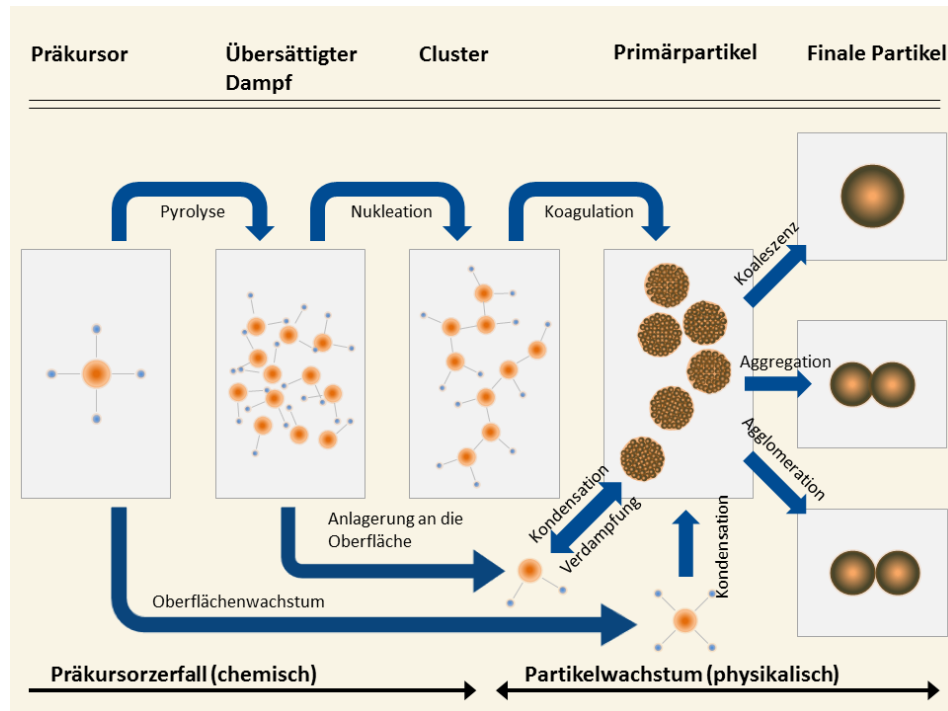


Abbildung 2: Partikelbildung vom Zerfall des Prekursors bis zu Nanopartikeln. Die Partikelbildung wird ab Seite 20 diskutiert.

Für die Gasphasensynthese ist die homogene Nukleation der erwünschte Reaktionsweg, daher ist die Anwesenheit von fremden Spezies, die als Wachstumskeime dienen können, zu vermeiden. Ist diese Bedingung erfüllt, folgt auf die initiale Zersetzung des Prekursors die homogene *Nukleation* (Nukleation der Dampfspezies ohne Beteiligung von Keimen untereinander).

Aus den Monomeren<sup>6</sup> des Dampfes, zum Beispiel  $\text{SiH}_2$ , bilden sich über homogene Nukleation Cluster<sup>7</sup>, während der Grad der Übersättigung des Dampfes abgebaut wird. Für eine kontinuierliche Nukleation ist es notwendig, dass gleichzeitig weiterhin Prekursor pyrolysiert wird, um den Nachschub an kondensierbaren Monomeren zu sichern. Sind bei kontinuierlicher Pyrolyse bereits Cluster und/oder Partikel (Kondensationskeime) im Reaktionsvolumen vorhanden, so können sich die reaktiven Spezies an diese anlagern. Dieses Oberflächenwachstum ist als heterogene Nukleation anzusehen (Nukleation an Oberflächen, Verunreinigungen oder sonstigen Kondensationskeimen). Die durch Nukleation entstandenen Cluster wachsen durch Koagulation mit anderen Clustern (homogen), durch Kondensation auf Partikeloberflächen (heterogen) zu Primärpartikeln. Übrig gebliebene reaktive Spezies des Prekursors können sich auch an diese Primärpartikel anlagern. Die Primärpartikel wachsen durch Koaleszenz zu größeren Partikeln. Die finale Partikelmorphologie hängt von den Bedingungen

<sup>6</sup> Vom altgriechischen monos (Einzel) und meros (Teil). Monomer bezeichnet kleine, reaktionsfähige Moleküle.

<sup>7</sup> Als Cluster gelten im Sinne dieser Arbeit Zusammenschlüsse von Molekülen *ohne* definierte innere Struktur und *ohne* Oberflächeneigenschaften. Abgrenzung: Partikel als Zusammenschlüsse von Molekülen/Atomen *mit* definierter innerer Struktur, definierten Oberflächeneigenschaften thermophysikalischen Eigenschaften und einer definierten Dichte.

während der Synthese ab. Die einzelnen Wachstumsphasen werden im Folgenden genauer beschrieben.

### 2.2.1.1 Pyrolyse

Als Ausgang der Synthese dient ein so genannter Prekursor, also ein Ausgangsstoff im Sinne der Chemie, der die Elemente enthält, welche die Nanopartikel bilden sollen, die zur Synthese anstehen. Diesem Prekursor wird Energie (in der Regel über Wärme) zugeführt, um seine Zersetzung einzuleiten (zum Beispiel durch Verbrennung unter Sauerstoff oder durch Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss). Der Prekursor zerfällt in Fragmente. Aus der Pyrolyse des Prekursors entsteht also ein Dampf, der aus den Zersetzungsprodukten, also den Atomen, Molekülen und hochreaktiven Moleküle des Prekursors (in dieser Arbeit als reaktive Spezies bezeichnet) besteht.

### 2.2.1.2 Nukleation

Wenn ein Dampf, der frei von Fremdpartikeln ist, seine Sättigungskonzentration erreicht, so kondensiert er nicht sofort, sondern es tritt Übersättigung ein (auch: Unterkühlung). Ein solcher übersättigter Dampf ist in einem metastabilen Zustand und kehrt mit der Zeit über Kondensation zu einer großen Menge an Clustern in einen stabilen Zustand zurück, wobei die Übersättigung abgebaut wird. Dieser Vorgang wird als homogene Nukleation bezeichnet.

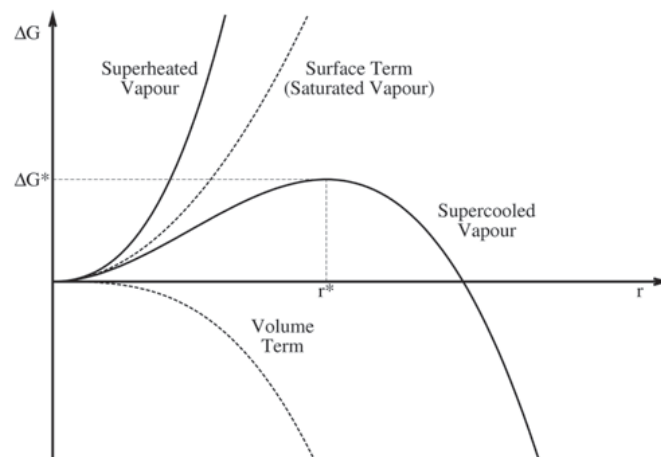


Abbildung 3: Verlauf der Gibbs'schen freien Energie für homogene Nukleation aus übersättigtem Dampf [5].  $r^*$  bezeichnet hier die kritische Clustergröße, ab der die Cluster energetisch stabil sind.

Die reversible Arbeit, die notwendig ist, um aus einem übersättigten Dampf bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  ein Partikel mit dem Radius  $r$  entstehen zu lassen, ist durch die Gibbs'sche freie Energie

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{OB} - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_L R T_G \ln S \quad \text{Formel 8}$$

charakterisiert [19]. Hierbei ist  $\sigma_{OB}$  die Oberflächenspannung,  $\rho_L$  die Dichte des Partikels,  $R$  die universelle Gaskonstante  $T_G$  die Gastemperatur und  $S = p_D/p_S$  der Grad der Sättigung,

mit dem Partialdruck des Dampfes  $p_D$  und dem Sättigungsdampfdruck  $p_S$ . Der erste Term („Oberflächenterm“) ist stets positiv, für übersättigten Dampf ( $S > 1$ ) wird der zweite Term („Volumenterm“) negativ. Ab dem Eintritt der Übersättigung kann die Bildung von Clustern einsetzen. Für einen kritischen Radius  $r^*$ , werden beide Terme gleich groß. Der Verlauf der Gibbs'schen freien Enthalpie und Formel 8 ist in Abbildung 3 grafisch dargestellt.

Wachstum von Clustern mit unterkritischem Radius  $r < r^*$  erhöht die freie Energie, weshalb sie die Tendenz zeigen, wieder zu zerfallen. Wachstum von Clustern mit überkritischem Radius  $r > r^*$  dagegen reduziert die freie Energie (durch Zusammenschluss mit weiteren Monomeren oder Clustern), weshalb sie die Tendenz haben, zu wachsen. Dieser kritische Radius  $r^*$  ist, falls  $\sigma$  und  $\rho_L$  nicht von  $r$  abhängen und für die Annahme des Dampfes als ideales Gas, durch  $r^* = \frac{2\sigma}{\rho_L R T_G \ln S}$  gegeben. Die freie Energie an dieser Stelle ist gegeben durch [19]:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^{*2} \sigma}{3} = \frac{16\pi \sigma_{OB}^3}{3(\rho_L R T_G \ln S)} \quad \text{Formel 9}$$

Die Geschwindigkeit, mit der kritische Cluster pro Einheitsvolumen erzeugt werden, beträgt laut Bakhtar et al. [19]

$$J_{CL} = q_c \frac{\rho_{GS}}{\rho_L} \left( \frac{2\sigma}{\pi m_{\text{Molekül}}^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{\Delta G}{3kT_G}} \quad \text{Formel 10}$$

Dabei steht  $q_c$  für den Kondensationskoeffizienten,  $\rho_{GS}$  für die Sättigungsdampfdichte und  $m_{\text{Molekül}}$  für die Masse eines Moleküls. Die Exponentialfunktion führt dazu, dass die Nukleationsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein ist, solange der Grad der Übersättigung klein ist. Mit der Zunahme der Übersättigung, beziehungsweise der Unterkühlung steigt die Nukleationsgeschwindigkeit dramatisch mit der Exponentialfunktion an.

### 2.2.1.3 Koagulation und Koaleszenz

Nachdem Cluster aus dem Dampf kondensiert sind, können diese durch Koagulation<sup>8</sup> und anschließende Koaleszenz<sup>9</sup> miteinander wachsen. Hierbei ist das Wachstum von *Clustern* aus Monomeren aller Art oder auch dem Prekursor selber denkbar. In diesem Wachstum erfolgt der Übergang von Clustern zu Partikeln mit regelmäßigen Strukturen und definierten Eigenschaften einer flüssigen oder festen Phase (wie Dichte, Oberflächenspannung oder Kristallstruktur).

Die *Partikel* wachsen im weiteren Verlauf durch heterogene Nukleation (Akkumulation von kleineren Spezies, wie Clustern oder hochreaktiven Moleküle des Prekursors aus dem Dampf) sowie homogen durch Koagulation und Koaleszenz mit anderen Partikeln.

<sup>8</sup> Koagulation bezeichnet die irreversible Bildung von Zusammenschlüssen aus Partikeln durch physischen Kontakt.

<sup>9</sup> Koaleszenz bezeichnet das Verschwinden der Grenzen zweier in Kontakt befindlicher Partikel. Dabei wird die Oberfläche der beiden Partikel reduziert und es entsteht ein neuer größerer Partikel aus den beteiligten kleineren Partikeln.

#### 2.2.1.4 Die finale Partikelgröße und -morphologie

Die finale Struktur und Größe der Partikel hängt dann von der Temperatur-Zeit-Historie des Reaktionsgemisches während der Herstellung ab. Lange Aufenthaltszeit bei ausreichend hoher Temperatur führt durch Koaleszenz und Versinterung zu großen Partikeln. Um viele kleine Partikel zu synthetisieren ist es nötig, einen hohen Grad an Übersättigung zu erzeugen, was eine hohe Nukleationsrate bedingt. Der anschließende Wachstumsprozess muss danach sehr schnell unterbrochen werden, was zum Beispiel durch rapides Absenken der Temperatur erfolgen kann.

Ein schnelles Abkühlen des Aerosolstroms führt zu agglomerierten<sup>10</sup>, einkristallinen Partikeln, langsames Abkühlen zu aggregierten<sup>11</sup>, polykristallinen Partikeln. Laut Lehtinen et al. [20] ist für den Einfluss der Abkühlrate auf das weitere Wachstum die Differenz zwischen Kollisionsfrequenz  $1/\tau_k$  und Koaleszenzfrequenz  $1/\tau_c$  entscheidend. Bei hohen Temperaturen der Gasphase und der Partikel darin ist  $\frac{1/\tau_k}{1/\tau_c} \ll 1$  und die Koaleszenz zweier Partikel ist abgeschlossen, bevor eine Kollision mit einem weiteren Partikel stattfindet.

Bei niedrigen Temperaturen gilt  $\frac{1/\tau_k}{1/\tau_c} \gg 1$ . Zwei Partikel sind dann bei der Kollision mit einem dritten Partikel noch nicht vollständig koaguliert. Durch die unvollständige Koagulation entstehen polykristalline Aggregate, dreidimensionale Gebilde aus mehreren Primärpartikeln, die nicht vollständig verschmolzen sind [20]. Das Wachstum der Primärpartikel stoppt an diesem Punkt.

Neben der Temperatur-Zeit-Historie spielen Aufladungseffekte eine Rolle. Während unipolare Ladungen auf den Partikeln das Wachstum durch Coulomb-Abstoßung hemmen, führen bipolare Ladungen zu beschleunigtem Wachstum. Solche Ladungseffekte treten in Flammen wie auch in Plasmen auf. Eine Kontrolle über die Abkühlrate und damit die sich ausbildende Partikelmorphologie erfolgt über das Design eines Strömungsreaktors.

Eine Erhöhung der Prekursorkonzentration führt über die höhere Konzentration zu einer höheren Kollisionsrate und lässt die Partikel bei gleichem Temperatur-Zeit-Profil größer werden. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Aerosols durch den Reaktor führt zu kleineren Partikeln, da die Partikel – die gleiche Länge der heißen Zone vorausgesetzt – in ihrem Wachstum früher unterbrochen werden. Lehtinen et al. [20] geben als Richtwert an, dass für eine Verdoppelung der Partikelgröße entweder die Prekursorkonzentration etwa um zwei Größenordnungen erhöht oder die Strömungsgeschwindigkeit um etwa eine Größenordnung verringert werden muss.

Die Abkühlrate des Gases und der Partikel sind entscheidend für die finale Gestalt der Partikel. Für sphärische, einkristalline Partikel müssen der Übergang zwischen der für das Primärpartikelwachstum ausreichenden Temperatur und die Unterschreitung des Schmelzpunkts schnell erfolgen. Schnell bedeutet in diesem Fall, dass diese Zeitspanne kürzer als

---

<sup>10</sup> Agglomeration bezeichnet das *reversible* Entstehen eines Verbunds aus Partikeln.

<sup>11</sup> Aggregation bezeichnet das *irreversible* Entstehen eines Verbunds aus Partikeln.



die charakteristische Zeit zwischen den Stößen sein muss. Solch hohe Temperaturgradienten sind typisch für Plasma- oder Flammenreaktoren bei reduziertem Druck oder Reaktoren mit hohen Quenchgasflüssen.

Um polykristalline Aggregate (partial versinterte) Partikel zu erhalten, muss die Abkühlung dagegen langsam erfolgen. Die Zeit zwischen zwei Kollisionen muss hier kleiner sein, als die Zeit in, der der Partikel den Übergang vom flüssigen in den festen Zustand vollzieht. Ein solcher flacher Temperaturgradient ist typisch für wandbeheizte Reaktoren bei Atmosphärendruck und/oder auch bei niedrigen Quenchgasflüssen.

## 2.3 Thermische Zersetzung (Pyrolyse) der Prekursoren

### 2.3.1 Silan

#### 2.3.1.1 Einfluss von Temperatur und Trägergas

Zur Pyrolyse des Monosilans gibt es zahlreiche experimentelle Arbeiten. Hogness et al. [21] untersuchten 1936 die Zersetzung von Monosilan und stellten fest, dass es unter den untersuchten Bedingungen bis 370°C stabil ist. Ab 500°C war die Kinetik der Pyrolyse bereits zu schnell, um sie mit den damals gegebenen Geräten zu untersuchen. Der Geschwindigkeitskoeffizient  $K$  für die Reaktion  $-\frac{dp_{\text{SiH}_4}}{dt} = K p_{\text{SiH}_4}$  ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Geschwindigkeitskoeffizienten für den thermischen Zerfall des Monosilans [21]. Zu beachten ist, dass der Koeffizient der Reaktion über 2,5 Größenordnungen in einem Temperaturfenster von nur gut 100°C ansteigt.

Temperatur/ K	761	742	734	713	698	689	653
Geschwindigkeitskoeffizient $K / \text{s}^{-1}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-5}$

Die Aktivierungsenergie für die Pyrolyse von Monosilan wird von Petersen und Crofton [22] im Bereich zwischen 163 und 268 kJ/mol angegeben. Die Spanne ergibt sich aus verschiedenen Arbeiten und Messungen unter verschiedenen Drücken, Temperaturen und experimentellen Methoden.

Silizium-Nanopartikel werden das erste Mal 1971 in einer Publikation erwähnt. Eversteijn et al. [23] beschreiben in ihrer Arbeit die Entstehung von „feinen Siliziumpartikeln“ während der Untersuchung des Wachstums einkristalliner Silizium-Schichten. 1976 wurden von Murthy et al. [24] „feine Siliziumpartikel“ zwischen 30 und 80 nm durch Nukleation und Wachstum nach thermischer Zersetzung von 2% Silan in Wasserstoff bei 1100°C gefunden.

Auch nach Sloodman et al. [25] wird Silan ab 800°C „schnell“ zu einem Dampf aus „monoatomarem Silizium“ zersetzt. Die Partikelbildung ist dabei stark abhängig von Temperatur und Zusammensetzung des Gasgemisches. Sie setzt bei gegebenem Partialdruck bei Erreichen einer kritischen Temperatur sehr abrupt ein. Diese kritische Temperatur sinkt mit steigendem Silanpartialdruck. Sloodman und Parent [25] fanden kritische Temperaturen zwi-

schen 800, 1050 und 1400 K bei einer Konzentration von etwa 1, 0,25 und 0,002%<sub>vol</sub> Silan in Wasserstoff. Dabei sind in Wasserstoffatmosphäre bei gleichem Monosilanpartialdruck höhere Temperaturen notwendig als bei Inertgasen wie Argon, Stickstoff und Helium. Die kritische Temperatur des Einsetzens der Partikelbildung ist für Inertgase in einem recht weiten Bereich nahezu konstant. Sie verändert sich nur um 10 K für Monosilankonzentrationen zwischen 0,2 bis 10%<sub>vol</sub>.



Abbildung 4: a) Gestalt des Monosilan- und b) Disilenmoleküls

Den Grund für die Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Konzentration sehen die Autoren im Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Monosilan. Die Zersetzung des Monosilans wird über die Reaktion



eingeleitet. Hierbei ist M ein inerter Stoßpartner, der Energie überträgt. Dies kann zum Beispiel ein Trägergasmolekül oder ein anderes Monosilanmolekül sein. Für geringe Monosilankonzentrationen ist das Trägergas auf den Ansatz der Partikelbildung entscheidend. Der Einfluss der Trägergases schwindet bei zunehmendem Monosilananteil, weil dann der Energieübertrag zwischen Monosilanmolekülen zusehends relevant wird [25].

Der Einfluss des Wasserstoffs kommt daher, dass die primäre Zerfallsreaktion als Gleichgewichtsreaktion aufgefasst werden kann. Wasserstoff als Trägergas verschiebt das Gleichgewicht nach rechts, erst mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Produkten. Bei inerten Trägergasen liegt H<sub>2</sub> nur als Zerfallsprodukt in geringer Konzentration vor, was die Gleichgewichtslage bei gegebener Temperatur im Vergleich zum Wasserstoff-Fall nach rechts verschiebt.

### 2.3.1.2 Kritische Clustergröße und die Frage nach dem Prekursor für Partikel

Der Zerfall des Monosilans allein ist keine ausreichende Voraussetzung für die Bildung von Partikeln. Die Bildung von Silizium-Partikeln erfordert, dass sich aus dem übersättigten Siliziumdampf durch homogene Nukleation stabile Cluster ausbilden, aus denen die Partikel wachsen können. Verschiedene Autoren haben sich mit der Frage beschäftigt, ab welcher kritischen Größe Silizium-Cluster stabil sind, also nicht wieder zu Clustern mit weniger Silizium-Atomen zerfallen.

Veprek et al. [26] untersuchten den Zerfall von Monosilan in einer Glühentladung. Sie berichten über die Entstehung höherer Silane und speziell über ein rasches Abnehmen der Konzentration von Pentasilan beim Auftreten der ersten Partikel. Sie sehen die Bildung von zyklischem Pentasilan, das gegenüber nicht-zyklischen Silanen stabiler ist, als direkten Vorläufer für die Partikelbildung an. Aus diesen Ringen ist die Abspaltung von Silylen (SiH<sub>2</sub>) ener-

getisch ungünstig und die Abspaltung von Wasserstoff stellt den primären Reaktionsweg dar. Zyklisches Pentasilan bietet daher eine stabile Basis für weiteres Wachstum über die Anlagerungsreaktion mit Silylen. Das Pentasilan wird daher als Schlüsselmolekül für die Entstehung der Cluster gesehen.

Swihart und Girshik [27] dagegen kamen nach einer Simulation der chemischen Kinetik und Analyse der Reaktionspfade zu dem Ergebnis, dass erst Cluster mit mehr als elf Siliziumatomen als stabil anzusehen sind und nicht wieder in kleinere Cluster zerfallen. Die Autoren berechnen die thermische Zersetzung von 1% Silan in Helium beziehungsweise Wasserstoff bei 700°C und identifizieren fünf grundlegende Reaktionswege (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Reaktionsschemata für die Bildung von Silizium-Clustern [6]. Der Molekülrest A bezeichnet Silene, B Silylene.

Reaktionstyp	Generelle Form
Abspaltung eines H <sub>2</sub> von einem Silan	$\text{Si}_n\text{H}_{2m} \leftrightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2(m-1)} + \text{H}_2$
Abspaltung eines Silylen von einem Silan	$\text{Si}_n\text{H}_{2m} \leftrightarrow \text{Si}_l\text{H}_{2k}\text{B} + \text{Si}_{n-l}\text{H}_{2(m-k)}$
Abspaltung eines Silylen von einem Silen	$\text{Si}_n\text{H}_{2m}\text{A} \leftrightarrow \text{Si}_l\text{H}_{2k}\text{A} + \text{Si}_{n-l}\text{H}_{2(m-k)}\text{A}$
Isomerisierung Silylen zu Silen	$\text{Si}_n\text{H}_{2m}\text{B} \leftrightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2m}\text{A}$
Öffnen von Ringen	$\text{Si}_n\text{H}_{2m} \leftrightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2m}\text{B}$

Zunächst wird von einem (höheren) Silan ein Wasserstoff-Molekül abgespalten. Als Zwischenprodukte bei der Bildung höherer Silane treten Silylene ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$ ) und Silene ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  mit formaler Doppelbindung) durch die H<sub>2</sub>-Abspaltung auf. Die höheren Silane ( $\text{Si}_n\text{H}_{(2n+2)}$ ) entstehen in der Folge durch Anlagerung dieser Zwischenprodukte an niedrigere Silane.

Nach 0,5 s hat die Produktion der Silylene aus dem Silan im Falle von Wasserstoff als Trägergas einen stationären Zustand erreicht. Die Rückreaktionen der hochreaktiven Moleküle mit dem reichlich vorhandenen Wasserstoff unterbinden die Entstehung stabiler Cluster bisher noch, sodass deren Nettoproduktionsrate nahezu null<sup>12</sup> beträgt [27]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den kleineren molekularen Spezies sind groß gegen die Nukleationsgeschwindigkeit, was bedeutet dass in diesem Stadium heterogenes Wachstum der vorherrschende Weg zu Nanopartikeln ist.

In Helium ist der größte Teil des Silans bereits nach 1 ms in andere Spezies überführt und die Nukleationsgeschwindigkeit liegt nach 0,5 s zehn Größenordnungen über der in Wasserstoff. Der vorherrschende Weg der Nukleation geht über die Spezies  $\text{Si}_8\text{H}_{12}$ , gefolgt von der Reaktion von  $\text{Si}_7\text{H}_x$  mit  $\text{Si}_4\text{H}_x$  [27].

Der Prozess des Clusterwachstums erreicht eine kritische Größe mit der Ausbildung stabiler Cluster aus  $\text{Si}_{11}\text{H}_x$ ,  $\text{Si}_{12}\text{H}_x$ ,  $\text{Si}_{13}\text{H}_x$  und  $\text{Si}_{14}\text{H}_x$ . Aus diesen Clustern erfolgt das weitere Wachstum primär über Anbindung von Silylenen an verfügbare Si-H-Bindungen auf der Cluster-

<sup>12</sup> Dieser Befund unterstreicht den von Sloodman, dass in Wasserstoff die Produktion von Partikeln im Vergleich zu Inertgasen gehemmt ist.

oberfläche (Vepek et al. [26]). Für eine Abschätzung der Größe dieser Cluster nehme ich einen geschlossenen Ring mit elf Silizium-Atomen an, von denen jedes zwei Silizium-Atome als Nachbarn hat. In Ermangelung genauerer Werte schätze ich die Bindungslänge mit 200 pm nach oben ab, was zu einem Umfang des Ring von 2,2 nm und entsprechend einem Durchmesser von 0,7 nm führt.

### 2.3.2 German

Arbeiten zur Pyrolyse von German sind rar. Zum Teil haben sie für diese Arbeit irrelevante Temperaturbereiche untersucht, sind auf Pyrolyse über Filmen konzentriert oder nicht zugänglich zum Zeitpunkt der Arbeit.

Doyle et al. [28] fanden weit reichende Übereinstimmungen zwischen German und Silan. Allerdings fanden die Autoren ebenfalls, dass die Pyrolyse von German etwa viermal so schnell abläuft wie die des Silans. Die unterschiedlichen Ratenkoeffizienten der Reaktionen der hochreaktiven Moleküle der beiden Gase sind in Tabelle 2 und Tabelle 4 zu finden.

Tabelle 4: Geschwindigkeitskoeffizienten für den thermischen Zerfall des Germans [29].

Temperatur/ K	1100	1000	900	600
Geschwindigkeitskoeffizient $K / s^{-1}$	$4,64-5,02 \cdot 10^3$	$5,64 \cdot 10^2$	38-42	$1,82-5,11 \cdot 10^{-5}$

### 2.3.3 Silan-German-Gemische

Die Reaktionen bei der Synthese von  $Si_x-Ge_y$ -Nanopartikeln aus Silan und German sind wenig erforscht. Lemieux et al. [30] fanden bei einer Untersuchung mittels Blitzlampenpyrolyse heraus, dass die Bildung von Intermediären wie  $Si_xGe_yH_z$  ( $x = 1-3$ ,  $y = 1-5$ ,  $z = 0-4$ ) Clustern durch Einbau von  $SiH_2$  und  $GeH_2$  in Silan, German, sowie Polysilane und Polygermane eine zentrale Rolle spielt. Die Autoren untersuchten dazu eine 2%ige 1:1 Mischung aus Silan und German in Helium, die mittels Blitzlampe auf ca. 1200 K aufgeheizt wurde und deren Zerfallsprodukte mittels Flugzeitmassenspektrometrie untersucht wurden.

## 2.4 Plasma-induzierte Zersetzung (Plasma-Pyrolyse) des Silans

Die Plasma-induzierte Partikelbildung weist deutliche Unterschiede zu der rein thermischen Partikelbildung auf, da Aufladungseffekte und freie Ladungsträger im Plasma andere Wachstumsmechanismen begünstigen. Hierbei ist zu beachten, dass es viele Arten gibt, ein Plasma anzuregen. Neben der Mikrowellenanregung kommen zum Beispiel induktive oder kapazitive Hochfrequenzanregungen sowie Gleichstromanregungen zum Einsatz. Dazu kommt, dass stromabwärts der Anregungszone das Gas zwar noch heiß ist, freie, schnelle Elektronen enthält und Reaktionen erlaubt, aber aufgrund der fehlenden Anregung sich kontinuier-

lich verändernde Bedingungen aufweist<sup>13</sup>. Diese zum Teil sehr unterschiedlichen Bedingungen lassen hier keine vollständige Vergleichbarkeit zu.

Die erste publizierte Beobachtung von Siliziumpartikeln in einer kapazitiv gekoppelten Silan-Entladung stammt von Roth et al. [31]. In dieser Arbeit wurde die Partikelbildung über Laserlichtstreuung identifiziert.

Im Folgenden soll die Pyrolyse des Prekursors Silan ( $\text{SiH}_4$ ) in Plasmen in Anlehnung an Watanabe [32] erläutert werden. Demnach läuft das Wachstum der Partikel im Plasma<sup>14</sup> in drei Phasen ab:

- 1) Initialwachstum: Monosilan zerfällt und höhere Silane entstehen. Cluster werden über homogene Nukleation gebildet. Der kritische Radius für die Clusterbildung beträgt ca. 0,5 nm, was etwa der Größe eines  $\text{Si}_4\text{H}_x$  bis  $\text{Si}_5\text{H}_x$  entspricht.
- 2) Rapidwachstum: Die Cluster und Partikel wachsen heterogen über Koagulation und Koaleszenz sowie über Anlagerung von hochreaktiven Molekülen (Oberflächenwachstum).
- 3) Wachstumssättigung: Alle größeren Partikel erfahren eine gegenseitige repulsive Wechselwirkung aufgrund von negativer Ladung, es findet kaum noch Koagulation statt. Die Untersuchung von Watanabe, die zu dieser Aussage führte, fand an Radiofrequenzplasmen statt. Nach der Abschätzung von Vollath [12] (siehe Kapitel Erzeugung und Eigenschaften von Mikrowellenplasmen) ist für die Wachstumssättigung in Mikrowellenplasmen eher eine positive Ladung der Partikel zu erwarten. Die Kollisionsfrequenz bei Watanabes Arbeit ist als klein gegenüber der Anregungsfrequenz anzusehen und somit sind Ionisierungsvorgänge durch hochenergetische Elektronen wahrscheinlicher als Elektroneneinfang.

#### 2.4.1.1 Initialwachstum

Das Initialwachstum ist chemisch dominiert. Ähnlich wie bei der thermischen Zersetzung wird Silan in dieser Phase zu einem übersättigten Dampf aus Silylen zersetzt. Die Nukleation wird im Plasma aber im Unterschied zur thermischen Zersetzung von kleinen bipolar geladenen hochreaktiven Molekülen wie  $\text{SiH}_2^\pm$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6^\pm$  und  $\text{Si}_3\text{H}_8^\pm$  initiiert, welche durch Elektronenstoßprozesse im Plasma entstehen [33]. Die Konzentration von Clustern, Molekülen und Partikeln in der Initialphase liegt um zwei bis drei Größenordnungen über der in den zwei folgenden Phasen.

Im Falle kurzer Aufenthaltszeiten dieser Cluster im Plasma dominieren Reaktionen zwischen negativ geladenen Clustern das Wachstum. Für längere Aufenthaltszeiten wachsen die Partikel über multiple Reaktionsprozesse mit (höheren) hochreaktiven Molekülen des Silans sowie über Koagulation und erreichen etwa einen Nanometer Größe.

---

<sup>13</sup> Diese Zone wird als Afterglow bezeichnet.

<sup>14</sup> Das genutzte Plasma war eine kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladung.

Watanabe et al. [32] zeigen Berechnungen für ein 0,133 mbar Argonplasma, nach denen die Geschwindigkeit der Elektronenanlagerung an Silizium-Cluster ab einer Clustergröße von vier Siliziumatomen stark ansteigt. Der Ansatz der Nukleation wurde ebenfalls ab dieser Clustergröße beobachtet, was als ein Anzeichen für einen Einfluss der Ladung der Cluster auf das weitere Wachstum gesehen wird.

In den Phasen 2 und 3 (Rapidwachstum und Wachstumssättigung) liegen zwei verschiedene Arten Partikel vor, solche mit kleinem und konstant bleibendem Durchmesser und schnell wachsende Partikel, welche aus den kleinen Partikeln durch Koagulation wachsen.

#### 2.4.1.2 Rapidwachstum

In der Rapidwachstumsphase, nachdem die Partikel eine kritische Größe von [32] „wenigen Nanometern“<sup>15</sup> überschreiten, dominiert physikalisches Wachstum. Die Dichte positiv geladener Partikel ist groß gegen die negativ geladener. Durch Koagulation und Koaleszenz wachsen positiv und negativ geladene Partikel zusammen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel erneut negativ geladen wird, steigt mit seiner Größe: Nimmt man einen Partikel als Kugelkondensator an, so ist das elektrische Feld durch  $E \propto q / \pi \epsilon_0 d^2$  mit  $q$  als Ladung,  $\epsilon_0$  als Dielektrizitätskonstante und  $d$  als Partikeldurchmesser gegeben [32]. Nimmt man weiter an, dass das (repulsive) Feld, welches von einem Elektron überwunden werden kann, einen konstanten Wert hat, kann die Ladung auf einem Partikel (stufenweise) mit dem Durchmesser wachsen, sodass  $q/d$  ein konstanter Parameter bleibt [12].

Partikel der Größe 1 nm haben im Plasma in der Berechnung von Watanabe [32] eine Ladung von einem bis zwei Elektronen, 10 nm Partikel können mit bis zu zehn Elektronen geladen sein. Durch Elektronenstoßionisation von Clustern und kleinen Partikeln, sowie durch Elektroneneinfang durch größere Partikel, liegen somit klein bleibende, positiv geladene Partikel neben schnell wachsenden, negativ geladenen Partikeln vor [32]. Der rapide Wachstumsprozess wird durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen bipolaren Ladungen beschleunigt [33].

Im weiteren Wachstum hängt die Ladung der Partikel stark vom Verhältnis von Partikel- zu Ionendichte im Plasma ab. Aus der Quasi-Neutralitäts-Bedingung für Plasmen kann abgeleitet werden: Für hohe Ionendichten steigt die Ladung größerer Partikel an, da entsprechend der hohen Ionendichte eine hohe Elektronendichte vorliegen muss. Ist die Ionendichte entsprechend gering, ist auch die Elektronendichte gering und daraus folgt eine geringere Ladung pro Partikel.

Im Falle niedriger Prekursorkonzentrationen wachsen die Partikel primär über die Anlagerung von Silylenen, anstatt über Verschmelzung von Clustern, da die Nukleationsrate und damit die Generationsrate der Cluster niedrig bleibt.

---

<sup>15</sup> Ca. 0,7 nm Durchmesser (Siehe hierzu die Abschätzung am Ende von Kapitel 2.3.1.2 auf Seite 31)

### 2.4.1.3 Wachstumssättigung

Die Sättigungsphase stellt sich ein, wenn im weiteren zeitlichen Verlauf ein Anzahlgleichgewicht zwischen kleinen positiv geladenen und großen negativ geladenen Partikeln<sup>16</sup> einstellt. Das elektrische Feld der geladenen Partikel beeinflusst ihre Kollisionswahrscheinlichkeit  $p_{12}$ . Für zwei neutrale Partikel mit den Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$  gilt zunächst:  $p_{12} \propto \sqrt{d_1 d_2}$  [12]. Der Ausdruck unter der Wurzel wird Kollisionsparameter genannt und steigt mit der Partikelgröße. Für zwei Partikel mit gleicher Ladung kommt als zusätzlicher Term die abstoßende Kraft der Ladungen hinzu und die Kollisionswahrscheinlichkeit  $p_{12}^* \propto \sqrt{d_1 d_2} (d_1 d_2)^{-1} = (\sqrt{d_1 d_2})^{-1}$  sinkt mit steigendem Partikeldurchmesser und zunehmender Ladung [12]. Dies ist ein Grund für die enge Partikelgrößenverteilung aus Plasmaprozessen, die in vielen Fällen als schmale Lognormalverteilung vorliegt. Die negativ geladenen Partikel wachsen nur noch über die Anlagerung positiv geladener Ionen oder hochreaktiver Moleküle [32]. Eine solche enge Partikelgrößenverteilung wurde von Knipping et al. mittels Partikelmassenspektrometrie (PMS) bei Siliziumpartikeln aus einem Niederdruck-mikrowellenplasma nachgewiesen [34].

Wenn nahezu alle Partikel negativ geladen sind, endet die Koagulation aufgrund der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung. Die Partikel weisen zu diesem Zeitpunkt ein kugelförmiges elektrisches Feld auf, dessen Durchmesser groß gegen den Partikeldurchmesser ist [32]. Dieses Feld bewirkt eine repulsive Wechselwirkung auf andere Partikel. Es findet daher kein Partikelwachstum mehr statt, auch wenn die Temperatur noch hoch genug ist, um zwei Partikel miteinander verschmelzen zu lassen.

### 2.4.1.4 Partikeltemperatur

Die Temperatur der im Plasma erzeugten Partikel ist in der Regel nicht gleich der Gastemperatur. Energiefreisetzung durch Ion-Elektron Rekombinationen an der Partikeloberfläche und durch die Kollisionen der Partikel mit positiven Ionen<sup>17</sup> können zum Aufheizen der Partikel über die umgebene Gastemperatur hinaus führen. Diese Exzesstemperatur ist abhängig von der Größe der Partikel und kann bei kleinen Partikeln mehrere Hundert Kelvin betragen. Diese Aufheizung kann dazu zu einem Annealing-Prozess führen und ist ein Grund, weshalb Partikel auch aus vergleichsweise kalten, nicht-thermischen Plasma-Prozessen in aller Regel als Einkristalle vorliegen [33].

### 2.4.1.5 Die Ableitung der Anforderungen an Strömungsreaktoren

Für die Herstellung von Nanopartikeln in Strömungsreaktoren ist reiner Wasserstoff als Trägergas nach den Erkenntnissen von Sootman et al. [25] (siehe Kapitel 2.3.1.1) nicht geeig-

---

<sup>16</sup> Watanabe benutzt hier nicht das Wort Partikel, sondern schreibt von Cluster[n], um zu betonen dass es sich um sehr kleine Partikel handelt. Dies entspricht Partikeln im Sinne der Definition in dieser Arbeit.

<sup>17</sup> Welche in Plasmen mit hoher Anregungsfrequenz Energie aus der elektromagnetischen Welle aufnehmen können und somit heißer sind, als die Neutralteilchen

net. Wasserstoff begünstigt die Rückreaktion von  $\text{SiH}_2$  zu  $\text{SiH}_4$  und das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich erst bei hohen Temperaturen zugunsten der Pyrolyse von  $\text{SiH}_4$ . Die Partikelbildung setzt, je nach Studie und Silankonzentration erst ab ca. 840 bis etwa 1150°C ein, in Inertgasen wie Stickstoff oder Argon hingegen bereits ab ca. 750°C. In Inertgasen ist dazu eine wesentlich schwächere Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Silankonzentration zu verzeichnen.

Für einen Plasmaprozess ist reines Argon bei Drücken von mehr als einigen Millibar allerdings nicht geeignet, da sich hier Stromfäden ausbilden und das Plasma sehr inhomogen wird. Als sehr guter Kompromiss hat sich Argon mit Beimischungen von Wasserstoff im Prozentbereich herausgestellt. Ebenfalls aus Sootmans Erkenntnissen [25] abgeleitet ist eine Silankonzentration im Prozentbereich, um die kritische Temperatur des Einsatzes der Partikelbildung hinreichend niedrig zu halten. Um ressourceneffizient arbeiten zu können ist die Balance der Silankonzentration zwischen schneller Partikelbildung und quantitativem Umsatz erforderlich.

Die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor muss derart angepasst werden, dass die Verweilzeit in der heißen Plasmazone hinreichend kurz bleibt, um die Partikel nicht zu groß wachsen zu lassen. Die Verweilzeit kann über Anpassung des Drucks und des Massenstroms der Trägergase angepasst werden. Das Quenchen des Prozesses erfolgt über Temperaturgradienten. Die Gastemperatur muss dabei rapide absinken und die Schmelztemperatur der Partikel unterschreiten.

## 2.5 Silizium-Nanopartikel in der Literatur

Die Silizium-Nanopartikel aus meiner Arbeit wurde bei Reaktordrücken zwischen 20 und 200 mbar, Mikrowellenleistungen zwischen 1500 und 2100 W und Prekursormassenströmen zwischen 10 und 150 sccm hergestellt. Das Ziel war dabei, Nanopartikel in Mengen herzustellen, die es hinterher erlauben, diese für die Verwendung und Anwendung als Thermo-elektrikum zu untersuchen, wofür Mengen im Bereich von einigen bis einigen zehn Gramm notwendig sind. Die Herstellung einer Menge im Bereich zwischen 10 und 30 g ist mit dem vorhandenen Reaktorsystem an einem Arbeitstag möglich.

Andere Autoren präsentieren andere Ansätze zur Herstellung von Silizium Nanopartikeln mittels Gasphasensynthese unter Zuhilfenahme verschiedener Plasmatypes. Im Bereich kleinerer Drücke, Plasmaleistungen und Prekursorströme als hier diskutiert arbeiten zum Beispiel Bapat et al., Shen et al. und Kendrick et al.

Bapat et al. [35] haben ein kapazitiv gekoppeltes fadenförmiges Plasma genutzt, um Silan zu zersetzen und daraus Silizium-Nanopartikel mit mittleren Durchmessern zwischen 20 und 80 nm herzustellen. Dabei nutzten sie einen wesentlich geringeren Massenfluss (2,5 sccm Silan-Helium 5:95), eine geringere Plasmaleistung (200 W) und einen geringeren Druck (2 mbar) als ich in meinem Prozess. Bapats Partikel weisen, im Gegensatz zu denen aus meiner Arbeit, eine kubische Form aber ebenfalls Diamantstruktur auf. Ihre Größenverteilung ist ebenfalls eng, mit einer Standardabweichung von 0,14. Shen et al. [36] haben ein induktiv



gekoppeltes, gepulstes Plasma genutzt, um aus einer Silan/Argon-Mischung nahezu monodisperse (geometrische Standardabweichung zwischen 1,1 und 1,3) Silizium-Partikel mit Durchmessern zwischen 15 und 200 nm herzustellen, wobei der Durchmesser von der Pulsdauer des Plasmas abhing. Die maximal mögliche Leistung des Plasmas betrug 600 W, der Druck in der Plasmakammer zwischen  $1,3 \times 10^{-3}$ –0,66 mbar). Kendrick et al. [37] haben Silizium-Nanopartikel zwischen 3-8 nm Größe in einem kapazitiv gekoppelten Radiofrequenz-Plasma bei 2–33 mbar) und 80 W RF-Leistung hergestellt. Der Massenfluss betrug zwischen 100 und 300 sccm einer Silan-Argon Mischung mit 0,45% Silananteil. Die geringen Drücke, Silankonzentrationen und Plasmaleistungen sorgen dafür, dass die Partikel aus den Prozessen dieser drei Autoren kleinere Durchmesser aufweisen, als die meisten Partikel aus meiner Arbeit.

So et al. [38] haben dagegen einen Aufbau präsentiert, der in einer anderen Größenordnung operiert: Ein RF-Plasma mit bis zu 12 kW Leistung erzeugte bei 900 mbar Druck aus der Zersetzung von Silan Partikel mit 36–117 nm Durchmesser, abhängig von Quench- und Trägergasfluss. Die Autoren machen keine Angaben über den Massenstrom des Prekursors Silan. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass diese im Bereich 1-10 slm liegen. So et al. berichten, dass bei 10–12 kW Leistung 99% des Silans zu Partikeln umgesetzt wird. Die Partikel aus ihrer Arbeit weisen bei den meisten ihrer untersuchten Bedingungen größere Durchmesser auf, als die Partikel aus meiner Arbeit. Dass ihre Partikeldurchmesser dennoch zum Teil im Bereich unter 100 nm bleiben, ist auf den hohen Träger- und Quenchgasfluss in ihrem Reaktor zurückzuführen.

Über Kugelmühlverfahren können ebenfalls Si-Nanopartikel mit einem Durchmesser im Bereich von 5 nm hergestellt werden [39]. Es ist hier anzumerken, dass die Ausbeute aus diesem Prozess mit 10 g in 168 bis 240 h recht gering ist, im Vergleich zum Plasmaprozess aus meiner Arbeit, welcher die gleiche Menge, je nach gewünschter Partikelgröße, in einer bis wenigen Stunden herstellen kann. Svrcek et al. [40] haben ebenfalls gezeigt, dass Si-Nanopartikel mit mittleren Partikelgrößen unter 10 nm mittels Kugelmahlverfahren hergestellt werden können, ihre Mahlprozesse dauerten allerdings nur 24 h.

## 2.6 Silizium-Germanium-Legierungen in der Literatur

Die Silizium-Germanium-Nanopartikel aus meiner Arbeit wurde bei Reaktordrücken zwischen 20 und 200 mbar, Mikrowellenleistungen zwischen 1500 und 2100 W und Prekursormassenströmen zwischen 10 und 150 sccm hergestellt.

Yasar-Inceoglu et al. [41] haben über die Synthese von Si-Ge-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von etwa 10 nm berichtet. Ihre Partikel aus einem RF-Plasma wurden durch Zersetzung von Siliziumtetrachlorid und Germaniumtetrachlorid bei 4,7 mbar und 175 W Plasmaleistung erzeugt. Sie berichten, wie in meiner Arbeit ebenfalls nachgewiesen, von ausgezeichneter Kontrolle über die chemische Zusammensetzung der Legierung, sowie hoher Kristallinität der Partikel.

Pi und Kortshagen [42] haben in einem nicht thermischen Plasma mit Radiofrequenzanregung (42–52 W Leistung), 3–5 mbar und 0,5 sccm kombiniertem Silan-German-Massenfluss (in wechselnden Anteilen) Silizium-Germanium-Nanopartikel mit unterschiedlichem Germaniumanteil hergestellt. Sie fanden, dass in ihrem Reaktor Silizium bevorzugt in die Partikel eingebaut wird, während ca. 10% des Germaniums an den Reaktorwänden deponiert wurde. Die mittlere Partikelgröße lag in der Größenordnung von etwa 3 nm und die geometrische Standardabweichung betrug 5,1.

Neben der Gasphasensynthese können Silizium-Germanium-Nanopartikel ebenfalls über den Top-Down-Ansatz erzeugt werden, Einkristalle in einer Kugelmühle zu zerkleinern, wie zum Beispiel bei Joshi [15] oder Wang [16]. Nach bis zu 60 h Behandlung in der Kugelmühle wurde auch diesen Legierungen Einphasigkeit und gute Homogenität nachgewiesen, die mittlere Partikelgröße konnte auf etwa 15 nm bestimmt werden [15]. Den Abbildungen aus den TEM-Untersuchungen zufolge liegen die Partikel in polykristalliner Form vor, nicht vorwiegend als Einkristalle, wie es aus Plasmaprozessen üblich ist.

Wangs Daten [16], aus vermutlich dem gleichen Kugelmahlprozess, zeigen dagegen eine unvollständige Ausbildung der Legierung, die mittlere Partikelgröße betrug etwa 12 nm und die Agglomeratgröße lag zwischen 30 und 200 nm. Mit weiteren Angaben zu den Nanopartikeln halten sich beide Autoren zurück.

## 3 Eigenschaften von Silizium-Nanopartikeln

### 3.1 Dotierung von Silizium-Nanopartikeln

Für elektronische Anwendungen und speziell für den Umwandlungsgrad von Wärme in elektrischen Strom in thermoelektrischen Generatoren ist es essenziell, die elektrischen Eigenschaften des Materials einstellen zu können. Für Halbleiter der Gruppe IV des Periodensystems wie Silizium erfolgt ihre kontrollierte Einstellung über die Dotierung des Materials mit Fremdatomen, die in das Kristallgitter eingebaut werden. Die einfachste Möglichkeit zur In-situ-Dotierung von Silizium-Nanopartikeln während der Gasphasensynthese ist eine zusätzliche Zugabe geeigneter Prekursorgase. Für eine n-Dotierung kommt hier Phosphor aus Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) zum Einsatz, für eine p-Dotierung Bor aus Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ).

Es sind auch andere Elemente der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems denkbar, allerdings sind diese fast nur als flüssige organische Verbindungen verfügbar, was die Dosierung und Handhabbarkeit im Gegensatz zu den gasförmigen Stoffen Phosphin und Diboran schwieriger gestaltet. Darüber hinaus setzen sie im Unterschied zu den beiden obengenannten Stoffen bei der Pyrolyse Kohlenstoff frei, der möglicherweise negative Auswirkungen auf die elektronischen und thermoelektrischen Eigenschaften haben kann.

So einfach dieses Prinzip des Einbaus eines Dotierstoffes in die Partikel auch scheint, die Dotiereffizienz und die elektrische Aktivierung der Dotierstoffe sind nicht trivial und sollen im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

#### 3.1.1 Dotiereffizienz

Als Dotiereffizienz wird hier das Verhältnis von nominell zugefügtem und ins Kristallgitter eingebundenem, elektrisch aktivem Dotierstoff bezeichnet. Bei der Synthese kann zwar sehr präzise ein Soll-Verhältnis von Halbleiter-Prekursor zu Dotierstoff-Prekursor eingestellt werden, es kann aber nicht mit Bestimmtheit vorhergesagt werden, dass das Verhältnis in den Nanopartikeln nach der Synthese diesem Sollwert entspricht.

##### 3.1.1.1 Phosphor

Phosphor ist in Volumen-Silizium maximal bis zu einer Konzentration von etwa 2,4 Atomprozent bei 1180°C löslich [43]. Pi et al. [44] fanden für mit bis zu 4% Phosphor dotierte Siliziumnanopartikel aus einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP)-Prozess einen quantitativen Einbau des Phosphors (Abbildung 5). Dieser Wert liegt damit deutlich über dem Löslichkeitslimit für Phosphor im Volumen-Silizium. Hier wurde allerdings nicht gezeigt, dass der Dotierstoff in die Silizium-Matrix der Partikel eingebaut wurde, es ist also anzunehmen, dass er teilweise in Form von Präzipitaten vorliegt.

Stegner et al. [45] haben die Effizienz des Phosphor-Einbaus in Phosphor-dotierten Silizium-Nanopartikeln aus dem Plasmaprozess aus unserem Mikrowellenplasmareaktor durch Elektronenspinresonanz (ESR) und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) untersucht und ebenfalls als quantitativ bezeichnet. Der Einbau des Dotierstoffs in die Silizium-Nanopartikel

wird unabhängig von der untersuchten Partikelgröße und nominellen Konzentration bis zu 1% ebenfalls als nahezu quantitativ befunden. Der Anteil elektrisch aktiven Phosphors (und damit der Ladungsträgerkonzentration im Material) wird allerdings mit mindestens einem Faktor von 10 niedriger ermittelt.

Die Hauptursache für die verringerte Dotiereffizienz wird in der Ausbildung von so genannten *Dangling Bonds*, gesehen [45], die von Phosphor abgesättigt werden. Dangling bonds sind ungesättigte Valenzelektronen im Silizium, die wie Fallen auf freie Ladungsträger wirken und diese binden. Die werden so zu lokalisierten Ladungsträger tragen nicht mehr zum Ladungstransport bei. Bei Partikeln kleiner als 12 nm fällt die Konzentration aktiver Donatoren um weitere zwei Größenordnungen. Hierfür werden Ladungsträgerkompensation über die Grenzen der Partikel hinweg und der Einfang von Ladungsträgern an der Partikeloberfläche als zusätzliche Ursachen genannt.

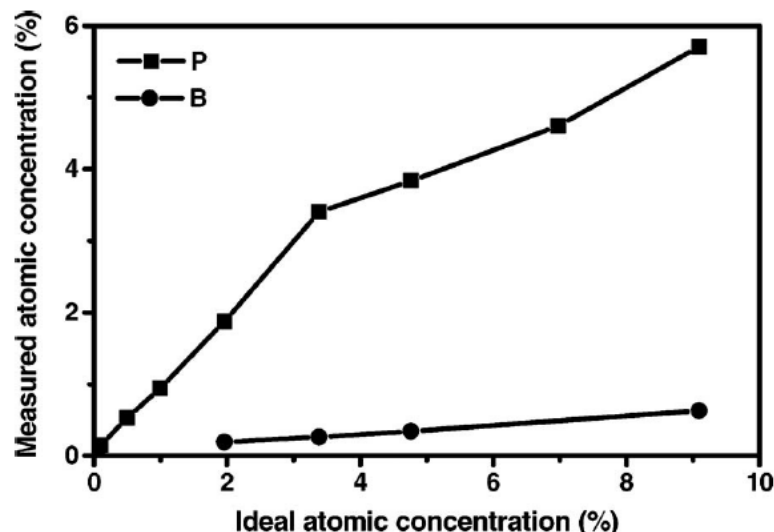


Abbildung 5: Einbaueffizienz (Verhältnis des nominell zugefügten Anteils zum tatsächlich eingebauten) der Dotierstoffe Phosphor und Bor in Silizium Nanopartikel [44].

### 3.1.1.2 Bor

Die maximale Löslichkeit von Bor in Silizium beträgt laut Olesinski [46] (zum Teil widersprüchliche Arbeiten verschiedener Autoren einbezogen) zwischen 0,21 Atomprozent bei 900°C und 3,0 Atomprozent bei 1385°C; für Raumtemperatur wird ein Wert von 0,81 Atomprozent angegeben.

Die Einbaueffizienz von Bor in Silizium wurde als geringer befunden als für Phosphor: Nur etwa 10% des nominell hinzugefügten Bors wurde in die Partikel eingebaut [44]. Über den Verbleib des restlichen Bors ist nichts bekannt. Nach Cantele et al. [47] kann die geringe Einbaueffizienz mit der (im Vergleich zu Phosphor) hohen Bildungsenergie der Borstörstellen im Silizium erklärt werden, sowie damit, dass die Substitution von Silizium durch Bor Verspannungen im Kristall induziert, da das Bor-Atom etwa 20% kleiner ist als das Siliziumatom.

### 3.1.2 Wasserstoffterminierung von Silizium-Nanopartikeln

Untersuchungen mit Infrarotspektroskopie zeigen auf, dass die Oberfläche der Nanopartikel aus dem Mikrowellenplasmaprozess zumindest teilweise mit Wasserstoff terminiert ist [34]. Dadurch wird eine Oxidation der Partikel im Bereich von einigen Minuten an Luft verhindert [48].

### 3.1.3 Oxidation von Silizium-Nanopartikeln

Sind Silizium-Nanopartikel Luftsauerstoff ausgesetzt, so bildet sich an ihrer Oberfläche eine wenige Nanometer dicke Schicht aus amorphem  $\text{SiO}_x$  aus. Die Oxidation kann mit dem Cabrera-Mott-Prozess erklärt werden: Nachdem sich die erste Monolage aus  $\text{SiO}_x$  ausgebildet hat, tunneln Elektronen aus dem Silizium durch die Oxidschicht zur Grenzschicht und bauen ein elektrisches Feld auf, das zum Partikelinneren zeigt. Adsorbierter Sauerstoff auf der Partikeloberfläche wird negativ ionisiert, sodass die Sauerstoffatome eine Anziehungskraft zum Partikel hin erfahren. Sie diffundieren durch die Oxidschicht hindurch und bilden an der  $\text{Si/SiO}_x$ -Grenzfläche weiteres Siliziumoxid. Pi et al. [44] fanden einen Einfluss der Dotierung der Partikel auf die Kinetik der Reaktion: Bor als p-Dotand schwächt dieses Feld ab und verringert die Oxidationsneigung der Partikel, während Phosphor als n-Dotand das Feld verstärkt und die Oxidation bei Exposition an Luft beschleunigt. Die Oxidation kann in bestimmten Fällen (bei Partikeln mit großer spezifischer Oberfläche und Phosphor-Dotierung) so stark exotherm ablaufen, dass statt Silizium mit  $\text{SiO}_x$  an der Oberfläche das Silizium vollständig zu  $\text{SiO}_2$  oxidiert und bei Handhabung an Luft ein rotes Glimmen in Verbindung mit einer Hitzeentwicklung zu bemerken ist.

### 3.1.4 Lage der Dotiertatome im Nanokristall

Die beiden Dotanden Phosphor und Bor reichern sich bevorzugt an verschiedenen Stellen der Nanokristalle an. Stegner et al. [45] und Pi et al. [44] haben sowohl Phosphor-, als auch Bor-dotierte Partikel nach der partiellen Oxidation an Luft mit Flusssäure geätzt. Dadurch wird die natürliche Oxidschicht um die Partikel von außen nach innen entfernt. Die Dotierstoffkonzentration wurde von Stegner vor und nach dem Ätzen mit SIMS untersucht. Im Fall von Phosphor war sie nach der Prozedur stark verringert. Das Ätzen der Randbereiche entfernte also relativ mehr Phosphor als Silizium. Für Bor wird von Pi et al. nach dem Ätzen eine höhere Konzentration gemessen als vorher, entsprechend wird hier relativ mehr Silizium und weniger Bor weggeätzt. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass sich Phosphor bevorzugt an der Oberfläche der Partikel befindet, während Bor im Partikelinneren zu finden ist.

Ein möglicher Grund dafür wird von Perego et al. [49] angeführt: Die Diffusionskonstante von Phosphor in Silizium ist deutlich größer als die von Phosphor in  $\text{SiO}_2$ . Das führt dazu, dass der Phosphor in Silizium mobil ist, allerdings sobald er in das  $\text{SiO}_2$  gelangt, dort nur schwer herauskommt.

## 4 Überblick über Grundlagen und Entwicklungen der Thermoelektrik

### 4.1 Die thermoelektrische Gütezahl $zT$

Die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl  $zT$  enthält drei charakteristische Transportkoeffizienten, die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , den Seebeck-Koeffizienten  $S$  und die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ .

Es gilt: 
$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad \text{Formel 11}$$

Diese Gütezahl hat eine zentrale Bedeutung für ein thermoelektrisches Material, weil sie direkt in die Bestimmung der Effizienz der Umwandlung von Wärme in elektrische Energie einfließt, (siehe Kapitel 4.4). Der Zähler  $S^2 \sigma$  beinhaltet die elektronischen Eigenschaften des Materials und wird auch als Power-Faktor bezeichnet. Für eine hohe Gütezahl sind ein hoher Seebeck-Koeffizient, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine geringe Wärmeleitfähigkeit Voraussetzung.

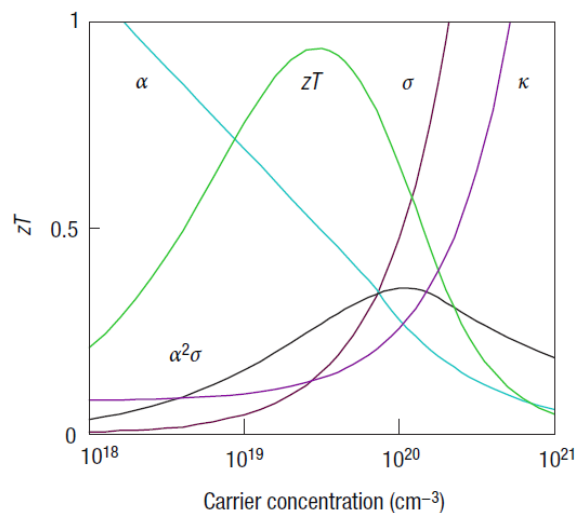


Abbildung 6: Optimierung des Power-Faktors durch Ausbalancieren der Ladungsträgerkonzentration [1].

Die Optimierung (d. h. Erhöhung) des Power-Faktors erfordert immer eine Optimierung zweier verbundener Größen, nämlich des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit, die beide von der Ladungsträgerkonzentration abhängen. Das Optimum muss dahin gehend gesucht werden, dass eine zu hohe Ladungsträgerkonzentration vermieden wird, um den Seebeck-Koeffizienten nicht einbrechen zu lassen (Abbildung 6), gleichzeitig aber ausreichend Ladungsträger zur Verfügung stehen, um die elektrische Leitfähigkeit nicht zu sehr zu reduzieren. Der Bereich hochdotierter bis entarteter Halbleiter (Ladungsträgerkonzentration:  $10^{19}$  bis  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) hat sich als bester Kompromiss zwischen Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit herausgestellt [1]. Für Nanomaterialien sind dabei höhere Werte

nötig als in ihren einkristallinen Pendanten, da sich die Streuung von Ladungsträgern im Material an Korngrenzen oder Zweitphasen negativ auf die Ladungsträgermobilität [50] und damit auf Leitfähigkeit auswirkt, die es zu kompensieren gilt.

Der zweite Weg zur Erhöhung der thermoelektrischen Güte ist die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Die Gitterwärmeleitfähigkeit kristalliner Körper hoher Reinheit mit hoher Dichte und starken Bindungen wird maßgeblich von den harmonischen Eigenschaften E-Modul und Schallgeschwindigkeit des Kristalls bestimmt. Die höchste bekannte Wärmeleitfähigkeit ist bei reinem Diamant gefunden worden, sie beträgt etwa  $2300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Niedrige Werte für die Wärmeleitfähigkeit werden für verschiedene Gruppen von Festkörpern gefunden, zum Beispiel in solchen mit komplexen Einheitszellen im Kristall, die viele Phononenzweige mit geringer Dispersion, d.h. niedriger Schallgeschwindigkeit, enthalten. Auch die Erzeugung von Störstellen auf der atomaren Skala, also der partielle Austausch von Gitteratomen durch isoelektronische Atome führt zu Materialien mit geringer Wärmeleitfähigkeit. Einige Elemente wie Thallium sorgen in bestimmten Verbindungen für extrem schwache atomare Bindungen, was ebenfalls eine geringe Schallgeschwindigkeit und damit geringe Wärmeleitfähigkeit liefert [1].

Eine andere Gruppe von Materialien mit geringer Wärmeleitfähigkeit sind Gläser. Hier ist das Fehlen eines periodischen Kristallgitters gleichbedeutend mit dem Fehlen einer Fernordnung. In dem unregelmäßig angeordneten Festkörper sorgt dies für die Unterdrückung der Phononenausbreitung. Die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern liegt bei  $20^\circ\text{C}$  bei Werten zwischen  $1,36 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei Quarzglas und  $0,78 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für Flintglas [51]. Für amorphes Silizium, dem Glas in seiner Struktur nicht unähnlich, wurden von He et al. [52] Werte für die Wärmeleitfähigkeit aus verschiedenen Arbeiten zwischen  $1$  und  $4,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zusammengestellt. Die Autoren führten darüber hinaus Simulationen durch und fanden, dass die Mehrheit der Phononen in stationären Moden schwingt und nur etwa 3% der Phononen durch propagierende Moden zur Wärmeleitfähigkeit beiträgt. In amorphen Festkörpern führt die fehlende Ordnung allerdings auch zu geringer Ladungsträgermobilität und ist damit für eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum kristallinen Pendant verantwortlich.

Möchte man die Güte eines thermoelektrischen Materials verbessern, so gilt es, eine Balance zwischen der Aufrechterhaltung des elektrischen Transports und der Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit zu finden. Dieses Konzept ist unter dem Namen *electron-crystal phonon glass* bekannt geworden und verfolgt die Idee, Phononen möglichst wenig, Elektronen möglichst viel kristalline Ordnung zu bieten, um den Power-Faktor zu optimieren und gleichzeitig die Wärmeleitung zu unterdrücken. Die Möglichkeiten, die Wärmeleitfähigkeit zu beeinflussen werden im Kapitel 4.6 weitergehend behandelt.

## 4.2 Grundlagen der Thermoelektrik

Im Folgenden sollen zunächst die Grundlagen für die drei wichtigen thermoelektrischen Transportkoeffizienten Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit erläutert werden. Die Möglichkeiten, diese Größen zu modifizieren und der Stand der For-

sung zu diesem Thema, speziell zur Modifikation der Wärmeleitfähigkeit, werden aufgezeigt. Es folgt ein Überblick über die Arbeiten zu thermoelektrischen Eigenschaften von Silizium-Germanium-Legierungen, die thermoelektrische Gütezahl wird näher erläutert und die Umwandlungseffizienz von Wärmeenergie in elektrische Energie durch thermoelektrische Materialien wird erläutert. Die Anforderungen an thermoelektrisch genutzte Materialien werden diskutiert, bereits kommerziell genutzte Materialien genannt. Es wird herausgestellt, warum Silizium eine hervorragende Alternative zu den bisher verwendeten Materialien darstellt und zum Schluss werden die Möglichkeiten diskutiert, wie die Güte eines Silizium-basierten thermoelektrischen Materials erhöht werden kann.

#### **4.2.1 Seebeck-Effekt**

Der Seebeck-Effekt beschreibt das Auftreten einer Thermospannung  $U_S = S \Delta T$ , wenn die Enden eines elektrisch leitfähigen Materials einem Temperaturgradienten ausgesetzt werden. Diese Thermospannung wird auch als Seebeckspannung bezeichnet. Hierbei ist  $S$  der material- und temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Leiters. Die Ursache dieser Thermospannung ist auf Thermodiffusionsprozesse im Material zurückzuführen: Die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger ist an der heißen Seite des Materials höher als die der Ladungsträger auf der kalten Seite. Aus dem Temperaturgradienten folgt eine gerichtete Driftbewegung der Ladungsträger zur kalten Seite, was von außen als Thermospannung gemessen werden kann. Das Vorzeichen der Thermospannung ist von der Art der Majoritätsladungsträger abhängig: Elektronen führen zu einer negativen, Löcher zu einer positiven Thermospannung vom heißen zum kalten Ende. Werte für den Seebeck-Koeffizienten von dotiertem Bulk-Silizium sind in Abbildung 7 zu sehen.



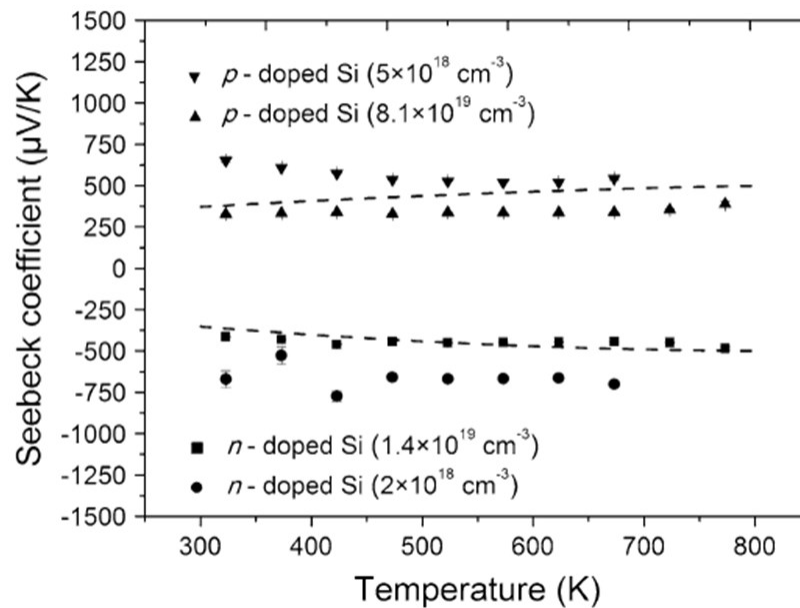


Abbildung 7: Seebeck-Koeffizient von Bulk-Silizium [53]. Die Werte für n-dotierte Materialien sind negativ, die für p-dotierte positiv.

Typischerweise wird der Seebeck-Effekt an einem Thermopaar von zwei verschiedenen Materialien diskutiert (Thermocouple). Ein Thermopaar besteht aus zwei Schenkeln aus verschiedenen Materialien (n- und p-leitend), die elektrisch in Reihe und thermisch parallel kontaktiert werden, siehe Abbildung 8. Die offene Klemmspannung, die sich bei einem angelegten Temperaturgradienten ausbildet, ist dann durch die Differenz der Thermospannungen beider Schenkel gegeben, es gilt dann

$$U_S = (S_n - S_p) \Delta T \quad \text{Formel 12}$$

wobei  $S_n$  der Seebeck-Koeffizient des n-Typ Materials und  $S_p$  der des p-Typ Materials ist.

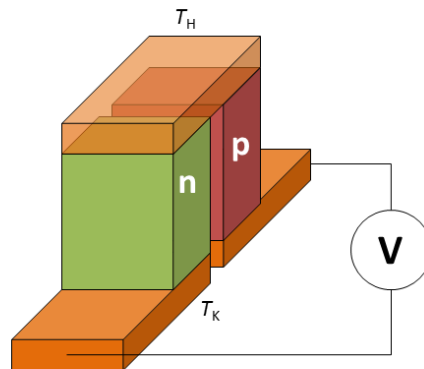


Abbildung 8: Schema der elektrischen und thermischen Kontaktierung eines Thermopaars. Wärmequelle und -senke sind auf der Ober- bzw. Unterseite kontaktiert. Elektrisch werden n- und p-Halbleiterschichten in Reihe geschaltet.

Der Seebeck-Koeffizient kann aus der Ableitung der elektronischen Zustandsdichte nach der Energie am Fermi-Niveau berechnet werden. Für sehr hoch dotierte (entartete) Halbleiter und für Metalle gilt die Näherung [1]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad \text{Formel 13}$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist,  $m^*$  die effektive Masse der Ladungsträger,  $T$  die absolute Temperatur und  $n$  die Ladungsträgerkonzentration.

In thermoelektrischen Generatoren werden mehrere solcher Thermopaare in Reihe geschaltet, um die jeweiligen Seebeck-Spannungen zu addieren. Ein Schema der elektrischen und thermischen Kontaktierung ist in Abbildung 8 zu sehen.

#### 4.2.2 Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit

Wird an einen elektrisch leitfähigen Festkörper ein elektrisches Feld (in Form einer Potentialdifferenz oder Spannung) angelegt, so werden freie Ladungsträger unter dem Einfluss des Feldes beschleunigt und bewegen sich durch den Festkörper. An Störstellen im Gitter (Fremdatome, Fehlstellen, Atomen auf Zwischengitterplätzen) werden diese Ladungsträger gestreut. Durch den Streuprozess verlieren sie kinetische Energie und ihre Geschwindigkeit ist auf die thermische Geschwindigkeit  $v_0$  reduziert. Danach werden die Ladungsträger erneut vom Feld beschleunigt, ihre mittlere Geschwindigkeit beträgt  $\langle v \rangle = \left\langle v_0 + \frac{F}{m} t \right\rangle = \left\langle \frac{F}{m} t \right\rangle$ , da  $v_0$  im Mittel über alle Ladungsträger 0 ist. Weiterhin gilt  $\langle v \rangle = \left\langle \frac{F}{m} t \right\rangle = \frac{F}{m} \langle t \rangle = \frac{F}{m} \tau$  mit der mittleren Streuzeit  $\tau$ .

Mit der Kraft  $F = qE$  des elektrischen Feldes  $E$ , der Stromdichte  $j = -nqv$  und dem Ohm'schen Gesetz  $j = \sigma E$  ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{j}{E} = -\frac{nq\langle v \rangle}{E} = -\frac{nqF}{mE}\tau = \frac{nq^2}{m}\tau = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \text{Formel 14}$$

Hierbei stehen  $v$  für die Geschwindigkeit der Ladungsträger,  $v_0$  für die thermische Geschwindigkeit,  $m$  für die Ladungsträgermasse,  $t$  für die Zeit,  $q$  für die Ladung der Ladungsträger,  $E$  für die elektrische Feldstärke,  $n$  für die Ladungsträgerdichte,  $\sigma$  für die elektrische Leitfähigkeit und  $\mu$  für die Beweglichkeit der Ladungsträger.

### 4.2.3 Elektrische Leitfähigkeit fester Körper

Fügen sich Atome zum Festkörper zusammen, so arrangieren sich die Energieniveaus der Atome zu den Energiebändern des Festkörpers um. Elektronen besetzen diese Energiebänder in energetisch aufsteigender Reihenfolge, sodass im Festkörper am Ende besetzte, teilbesetzte und leere Bänder mit einer endlichen Anzahl an Zuständen entstehen. Elektronen, als Fermionen, können sich innerhalb eines Bandes nur dann bewegen, wenn es unbesetzte Zustände gibt. Sie können aber unter Energiezufuhr in ein anderes Band gehoben werden, solange es in diesem Band freie Zustände gibt. Betrachtet man die elektrische Leitfähigkeit fester Körper, so kann man sie phänomenologisch in drei Gruppen einteilen: Isolatoren, Halbleiter und Metalle. Dies ist begründet in der Art der Ausbildung der Energiebänder, gegeben durch die Eigenschaften der Atome des Kristalls und deren Elektronenkonfiguration.

#### 4.2.3.1 Isolatoren

In Isolatoren ist das unterste nicht besetzte Band (Leitungsband) durch eine energetische Lücke vom obersten besetzten Band (Valenzband) getrennt, siehe Abbildung 9. Über diese Bandlücke können freie Ladungsträger nur in sehr geringem Maße über thermische Anregung vom Valenzband in das Leitungsband gelangen. Die Konzentration von aktiven Ladungsträgern bleibt entsprechend klein gegen die Anzahl von Atomen im Festkörper, und Isolatoren weisen daher nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit auf.

#### 4.2.3.2 Metalle

In Metallen überlappen die Energiebänder (s. Abbildung 9), die Valenzelektronen der Atome bilden das so genannte Elektronengas des Metalls. Die Elektronen können sich nahezu frei im Festkörper bewegen, was zusammen mit der hohen Elektronendichte Grundlage für die hohe Leitfähigkeit von Metallen ist. Auch bei 0 K existiert keine energetische Lücke zwischen den einzelnen Bändern. Die Leitfähigkeit eines Metalls wird in erster Linie von seiner Reinheit bestimmt. Mit steigender Temperatur steigt die Schwingungsamplitude der Gitteratome (Phononen) gegen ihre Ruhepositionen. Die Wechselwirkung der stromtragenden Elektronen mit den Phononen bewirkt eine mit der Temperatur zunehmende Streuung der Ladungsträger, was die Ladungsträgermobilität verringert. Dies führt zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen bei hohen Temperaturen.

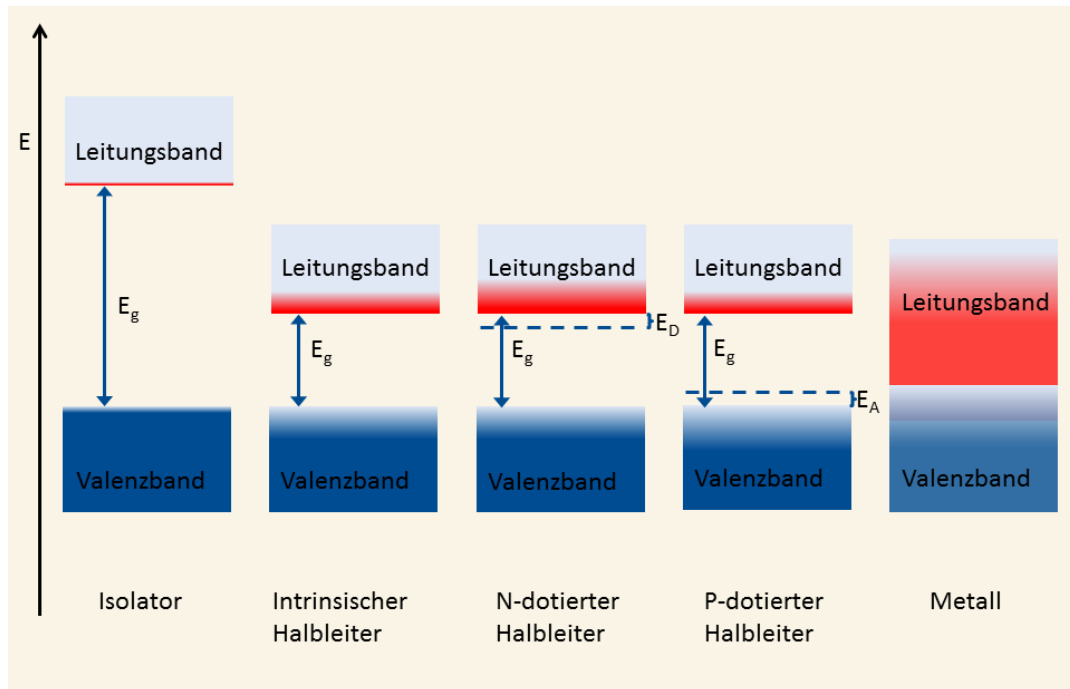


Abbildung 9: Bänderschema von Isolatoren und verschiedenen Leitern. Mit  $E_g$  wird der energetische Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband (Bandlücke) bezeichnet,  $E_D$  bezeichnet den energetischen Abstand des Donatorkniveaus zum Leitungsband und  $E_A$  den Abstand zwischen Valenzband und Akzeptorkniveaus.

#### 4.2.3.3 Halbleiter

Halbleiter treten phänomenologisch zwischen Isolatoren und Metallen auf, das bedeutet, dass ihre elektrische Leitfähigkeit höher als die der meisten Isolatoren und niedriger als die der meisten Metalle ist. Valenz- und Leitungsband sind bei Halbleitern (ähnlich wie bei Isolatoren) durch einen energetisch verbotenen Energiebereich (Bandlücke) getrennt (Abbildung 9), welche sich dadurch ergibt, dass für bestimmte Energiebereiche keine Lösungen der Elektronen-Wellenfunktion existieren. Die Bandlücke ist bei Halbleitern deutlich kleiner als bei Isolatoren. Nur sehr wenige Ladungsträger können sie bei niedrigen Temperaturen thermisch überwinden. Die Leitfähigkeit von Halbleitern liegt daher bei tiefen Temperaturen nahe an der von Isolatoren. Bei hohen Temperaturen hingegen, etwa mehreren  $100^\circ\text{C}$ , steigt die Anzahl der Ladungsträger, die die Bandlücke thermisch überwinden können, mit dem Exponentialverhalten der Fermi-Dirac-Funktion an, wodurch sich die Leitfähigkeit von Halbleitern bei diesen Temperaturen in Richtung der von Metallen entwickelt. Halbleiter können über ihre Bandstruktur beschrieben werden, das heißt, dass Elektronen als Wellenpakete angesehen werden, deren Energie vom Wellenvektor  $k$  abhängt. Statt der Ruhemasse des Elektrons geht die so genannte effektive Masse  $m^*$  in Formel 14 ein. Sie ergibt sich aus der  $E(k)$ -Abhängigkeit der Energiebänder im Festkörper, wobei  $E$  die Energie und  $k$  einen Wellenvektor im Festkörper darstellt. In erster Näherung kann diese Energie als parabolisch betrachtet werden.

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{Formel 15}$$

Die effektive Masse eines Elektrons ist dann durch die Beziehung

$$m^* = \frac{\hbar}{d^2 E / dk^2} \quad \text{Formel 16}$$

gegeben.

#### 4.2.3.4 Dotierung von Halbleitern

Um bereits bei Raumtemperatur Leitfähigkeit in Halbleitern herzustellen und um ihre Leitfähigkeit darüber hinaus gezielt einzustellen, bedient man sich der Methode der Dotierung. Hierzu werden Fremdatome gezielt und substitutionell in das Gitter eingebaut, die entweder ein Valenzelektron mehr oder eines weniger als die Atome des Wirtskristalls haben (Elektronendonatoren beziehungsweise -akzeptoren). Bei Verwendung geeigneter Dotanden (zum Beispiel Phosphor oder Bor in Silizium) werden hierdurch Störstellenbänder erzeugt, die entweder zusätzliche Elektronen in energetischer Nähe zum Leitungsband generieren oder freie Zustände in energetischer Nähe zum Valenzband. Der energetische Abstand vom Donatorband zum Leitungsband ist dabei deutlich kleiner als die Bandlücke, ebenso wie der Abstand vom Akzeptorband zum Valenzband (s. Abbildung 9). Für Silizium beträgt die Bandlückenenergie  $E_g$  bei Raumtemperatur ca. 1,1 eV [53], der Abstand  $E_d$  des Störstellenniveaus zum Leitungsband beträgt für Phosphor dagegen nur 45 meV, das Niveau des Valenzbandes zum Störstellenniveaus des Bor  $E_a$  ebenfalls nur 45 meV [54]. Diese kleine Energielücke wird bereits bei Zimmertemperatur<sup>18</sup> von einer Vielzahl an Ladungsträgern überwunden, so dass mehr Ladungsträger für den Stromtransport zur Verfügung stehen und die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum undotierten Halbleiter deutlich verbessert wird.

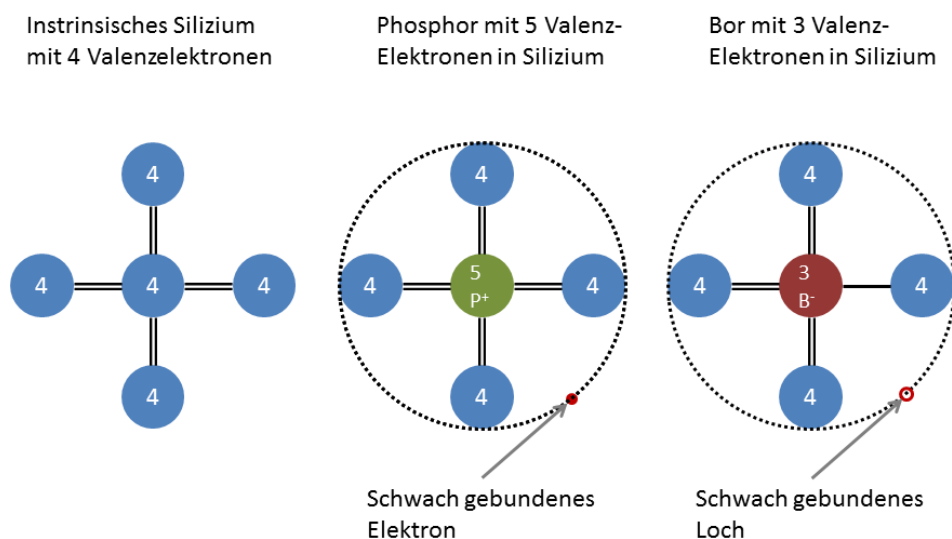


Abbildung 10: Dotanden im Halbleiter: Schwach gebundene Elektronen und Löcher.

<sup>18</sup> Die thermische Anregungsenergie beträgt bei 293 K Zimmertemperatur ca. 25 meV.

#### 4.2.3.5 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Mit steigender Temperatur steigt auch die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern. Es sind in der Regel drei Bereiche identifizierbar: Für dotierte Halbleiter ist zwischen Raumtemperatur und einigen 100°C ein Anstieg zu sehen, der Störstellenreserve genannt wird und dessen Steigung bei Auftragung von  $\ln(n)$  gegen  $1/T$  proportional zu  $\exp\left(-\frac{E_a}{2k_B}\right)$  ist. Dabei ist  $E_a$  die Aktivierungsenergie der Dotieratome (Energilücke des Dotierlevels zum jeweiligen Band). Im Bereich der Störstellenreserve werden zunehmend Elektronen aus dem Donatorband in das Leitungsband beziehungsweise aus dem Valenzband in das Akzeptorband aktiviert.

Wenn alle Dotieratome ionisiert sind, geht die Leitfähigkeit in ein Plateau über, was als Störstellenerschöpfung bezeichnet wird. An dieses Plateau schließt sich ein weiterer Bereich an, in dem die Leitfähigkeit bei der Auftragung von  $\ln(n)$  gegen  $1/T$ -Darstellung linear ansteigt. Die Steigung ist in diesem Bereich proportional zu  $\exp\left(-\frac{E_g}{2k_B}\right)$ , wobei  $E_g$  für die Bandlückenenergie steht. Dieser Bereich wird intrinsischer Bereich genannt, da der Zuwachs an Leitfähigkeit über einen Zuwachs an Ladungsträgern erfolgt, die thermisch vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden, wie in einem intrinsischen Halbleiter.

In Halbleitern können nicht nur Elektronen als Ladungsträger zum Stromtransport beitragen, sondern auch Elektronenfehlstellen, so genannte Löcher: Wenn ein Elektron aus dem Potential seine Atoms entfernt wird oder ein Dotieratom ein Elektron zu wenig hat, so können sich diese Fehlstellen (Löcher), ähnlich wie Elektronen, durch den Kristall bewegen und ebenfalls zur Leitfähigkeit beitragen. Hierbei ist die Mobilität der Löcher in aller Regel geringer, als die der Elektronen.

Sind bewegliche Ladungsträger im Festkörper vorhanden, so bewegen sie sich unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes. Im perfekten Kristall bei 0 K würde diese Bewegung nicht gestört, in realen Kristallen existieren dagegen Verunreinigungen, Störstellen, Korngrenzen sowie Gitterschwingungen (Phononen), die als Streuzentren auf die bewegten Ladungsträger wirken und den Transport durch den Festkörper behindern. Nach Pearson und Bardeen [55] haben Ladungsträger in hochdotiertem Silizium mittlere freie Weglängen von wenigen Nanometern, das heißt sie werden im Mittel nach Durchlaufen dieser Distanz durch Fehlstellen oder Dotieratome gestreut.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist für Halbleiter durch

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} = ne\mu \quad \text{Formel 17}$$

gegeben. Neben der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und der effektiven Masse  $m^*$  gehen hier die Elementarladung  $e$  und die mittlere Streuzeit  $\tau$  beziehungsweise die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  ein.

#### 4.2.4 Entartete Halbleiter

Dotiert man Halbleiter mit einer hohen Zahl an Fremdatomen, etwa in der Größenordnung von einem Promille bis einem Prozent, so überlappen die energetischen Niveaus der Störstellenbänder mit dem Leitungs- beziehungsweise Valenzband. Das bedeutet, dass die Ladungsträger keine Bandlücke thermisch überwinden müssen, und sich nahezu frei bewegen können. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleiters verhält sich wie die eines Metalls, das halbleitende Verhalten wird nicht mehr beobachtet. Diese hoch dotierten Halbleiter mit metallischer Leitfähigkeit werden auch als entartete Halbleiter bezeichnet.

Bei einkristallinem Silizium tritt die Entartung ab einer Phosphorkonzentration von etwa  $4,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $\triangleq 0,091\%_{\text{at}}$ ) auf, für  $3,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $\triangleq 0,0072\%_{\text{at}}$ ) liegt noch nicht-entartetes Verhalten vor [55].

Für Bor liegt der Übergang zwischen  $2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $\triangleq 0,0052\%_{\text{at}}$ ) und  $6,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $\triangleq 0,013\%_{\text{at}}$ ) [55].

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des entarteten Halbleiters ähnelt der eines Metalls: Die Ladungsträgerkonzentration kann über einen großen Temperaturbereich als nahezu konstant betrachtet werden, allerdings reduziert die zunehmende thermisch angeregte Amplitude der Gitterschwingungen bei höherer Temperatur die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger, so dass die Leitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt.

Bei weiter steigender Temperatur kommt der Einfluss der Löslichkeit des Dotierstoffs im Wirtskristall hinzu. Wird diese mit der Temperatur erhöht, werden mehr Dotanden in das Gitter eingebaut, es steigt die Ladungsträgerkonzentration und damit die elektrische Leitfähigkeit.

### 4.3 Wärmeleitfähigkeit

#### 4.3.1 Grundlagen

Die Wärmeleitfähigkeit ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Wärmeausbreitung in einem Stoff. Eine einfache Herleitung der Wärmeleitfähigkeit geht von einem idealen Gas mit einer lokalen Temperatur  $T(x)$  aus, in dem ein Wärmestrom aus Gasteilchen  $j_{u_x} = -\langle N v_x \Delta U_x \rangle$  fließt, wobei  $N$  für die Teilchenzahl steht,  $v_x$  für die Geschwindigkeit des Teilchens. Um die Geschwindigkeit des Wärmestroms  $v_x$  zwischen Orten mit der Temperatur  $T(x_1)$  und  $T(x_2)$  festzustellen, werden zwei Orte genau ein mittlere freie Weglänge<sup>19</sup>  $l_T$  voneinander entfernt betrachtet. Für die Änderung der Energie der Teilchen gilt dann

$$\Delta E = C_0 \Delta T = C_0 \frac{dT}{dx} l_T = C_0 \Delta T \frac{dT}{dx} v_x \tau \quad \text{Formel 18}$$

---

<sup>19</sup> der Teilchen

wobei  $C_0$  für die Wärmekapazität der Teilchen und  $\tau$  für die Zeit zwischen zwei Streueignissen desselben Teilchens (Streuzeit) steht. Eingesetzt in die Gleichung für den Wärmestrom folgt:

$$\begin{aligned} j_{U_x} &= -\langle n v_x \Delta E \rangle = -n \langle v_x C_0 \frac{dT}{dx} v_x \tau \rangle = -n \langle v_x^2 \rangle C_0 \frac{dT}{dx} \tau = -\frac{1}{3} c v^2 \tau \frac{dT}{dx} \\ &= -\frac{1}{3} c v l_T \frac{dT}{dx} \end{aligned} \quad \text{Formel 19}$$

Mit der Definition der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  als Proportionalitätsfaktor zwischen Wärmestrom und Temperaturgradienten ergibt sich dann

$$\kappa = \frac{1}{3} c v l_T = \frac{1}{3} c v^2 \tau \quad \text{Formel 20}$$

Für feste Körper ist die Wärmeleitfähigkeit durch zwei grundlegend verschiedene Beiträge gegeben, den der Elektronen und den des Kristallgitters:

$$\kappa = \kappa_{\text{Elektronen}} + \kappa_{\text{Gitter}} \quad \text{Formel 21}$$

Der Beitrag der Elektronen, gegeben durch das Wiedemann-Franz-Gesetz,

$$\kappa_{\text{Elektronen}} = L \sigma T = L n e \mu T \quad \text{Formel 22}$$

kommt durch die Wärmekapazität des Elektronengases im Festkörper zu Stande. Hierbei steht  $L$  für die Lorenz-Zahl [1]  $2,4 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$  für freie Elektronen. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration ist der elektronische Anteil bei Metallen in der Regel der maßgebliche Anteil an der gesamten Wärmeleitfähigkeit.

Der Beitrag des Gitters zur Wärmeleitfähigkeit spiegelt die Ausbreitung von quantisierten Schwingungen der Atome im Kristallgitter gegeneinander (Phononen) wieder, er ist bei Isolatoren und Halbleitern der dominierende Anteil. Der Beitrag der Phononen (des Gitters) an der Wärmeleitfähigkeit ist durch

$$\kappa_{\text{Gitter}} = \frac{1}{3} c_{\text{Ph}} v_{\text{Ph}} l_{\text{Ph}} = \frac{1}{3} c_{\text{Ph}} v_{\text{Ph}}^2 \tau_{\text{Ph}} \quad \text{Formel 23}$$

gegeben [56]. Hierbei steht  $c_{\text{Ph}}$  für die spezifische Wärmekapazität des Gitters und  $v_{\text{Ph}}$  für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Phononen. Beide stellen damit die harmonische Komponente der Gitterwärmeleitfähigkeit dar.  $l_{\text{Ph}}$  ( $\tau_{\text{Ph}}$ ) stehen für die für die mittlere freie Weglänge (Streuzeit) derjenigen Phononen, die den anharmonischen Anteil ausmachen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist im reinen Einkristall vor allem durch den E-Modul und die Dichte des Materials bestimmt, welche vor allem die Schallgeschwindigkeit und die Wärmekapazität bestimmen.

Die weitergehende Physik hinter der Phononentheorie kann in den Lehrbüchern der Festkörperphysik, zum Beispiel bei Kittel [53] gefunden werden. Speziell auf die Modifikation der Phononenwärmeleitung durch gezielte Änderung der chemischen Zusammensetzung fester Körper gehen Toberer et al. in [56] ein.



### 4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Körper wird durch den dominierenden Beitrag (Gitter oder Elektronen) bestimmt. Bei dominantem Gitteranteil sinkt die Wärmeleitfähigkeit in der Regel mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender Streuung der Phononen untereinander. Der elektronische Anteil hingegen steigt zunächst linear mit der Temperatur. Wenn zusätzlich die Ladungsträgerkonzentration mit der Temperatur steigt, lässt dies die Wärmeleitfähigkeit weiter wachsen.

### 4.3.3 Modifizierung der Wärmeleitfähigkeit

Generell ermöglicht eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung eines Kristalls massive Eingriffe in dessen harmonische Schwingungseigenschaften. So können durch Substitution von Atomen im Gitter Änderungen der Schallgeschwindigkeit und der spezifischen Wärme oder Eingriff in die Verteilung und Verzweigung der Phononen die Wärmeleitfähigkeit vorgenommen werden (vergleiche Formel 23). In gewissen Grenzen wird durch solche Eingriffe die Gitterstruktur des Kristalls nicht verändert. So kann die Wärmeleitfähigkeit von Silizium durch die Legierung mit Germanium bereits deutlich reduziert werden.

Nicht in jedem Falle ist diese Strategie jedoch die Methode der Wahl, wenn zum Beispiel teure oder seltene Elemente aus Kostengründen nicht eingesetzt werden sollen. In diesem Falle muss die Strategie darauf abzielen, den durch Phononen gegebenen Wärmetransport mit anderen Mitteln zu behindern. Nur *innerhalb* eines perfekten, periodischen Kristallgitters kann Wärmetransport nahezu ohne Verluste erfolgen. Im Umkehrschluss kann diese harmonische Ausbreitung durch Modifikation des Festkörpers künstlich gestört werden, indem durch *gezielte „Verunreinigung“* des Kristalls den Phononenschwingungen ein anharmonischer Teil hinzugefügt wird.

### 4.3.4 Stand der Forschung

Die Wärmeleitfähigkeit von Silizium von  $142 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [57] wird bereits durch die Dotierung mit  $1,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  Phosphor des Kristalls auf etwa  $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [58] reduziert. Seit den 1960er Jahren ist der Einsatz von *Legierungen* aus Silizium und Germanium ein Mittel, die Wärmeleitfähigkeit gezielt zu reduzieren. Durch Legierung werden statistisch verteilt Fremdatome in das Wirtsgitter eingebaut. Der interatomare Abstand und die atomare Masse innerhalb des Gitters wird dadurch Fluktuationen unterworfen, ohne dass die Gitterstruktur selbst verändert wird. Die strenge Periodizität des ursprünglichen Gitters mit gleichen Bindungslängen und nahezu<sup>20</sup> gleichen Massen wird dadurch gestört und die Ausbreitung harmonischer Wellen im Kristall behindert, die mittlere freie Weglänge der Phononen durch Streuung an Atomen unterschiedlicher Masse im Gitter reduziert.

Dismukes et al. [59] fanden für dotierte  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$ -Einkristalle aus einem Zonenschmelzprozess Wärmeleitfähigkeitswerte zwischen  $5$  und  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $300 \text{ K}$  und Minima zwi-

---

<sup>20</sup> Bis auf die verschiedenen Isotope eines Elements

schen  $3,9$  und  $4,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $1000$  bis  $1100 \text{ K}$ . Vergleicht man diese Werte mit den  $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [58] für dotiertes Silizium, so ist dies ein Rückgang um über  $90\%$ . Sie berichten auch über einen deutlichen Einfluss der Dotierstoffkonzentration. Die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur geht für  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$  von etwa  $7,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $10^{18}$  Ladungsträgern pro  $\text{cm}^3$  auf  $5,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $4 \cdot 10^{20}$  Ladungsträgern pro  $\text{cm}^3$  zurück, eine Reduzierung um ca.  $29\%$ . Meddins und Parrot [60] fanden eine Wärmeleitfähigkeit von unter  $4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $1000 \text{ K}$  für Phosphor-dotiertes  $\text{Si}_{24,6}\text{Ge}_{75,4}$ .

Der elektrische Transport, speziell die Ladungsträgermobilität, wird allerdings durch die Legierung ebenfalls behindert. Yonenaga et al. [61] fanden für intrinsisches Silizium eine Elektronenmobilität  $\mu$  bei Raumtemperatur von  $1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ein Wert, der durch Legierung mit  $20\%$  Germanium auf  $500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  reduziert wurde.

Die Wärmeleitfähigkeit in einem Festkörper wird unter anderem durch die Längenskalen bestimmt, auf denen die harmonische Ausbreitung von Gitterschwingungen (Phononen) ungestört stattfinden kann. Diese Länge kann gezielt durch Verkleinerung der Kristallgröße im polykristallinen Festkörper limitiert werden. Rowe [62] berichtete von *polykristallinem*  $\text{Si}_{63,5}\text{Ge}_{36,5}$  mit einer Korngröße von unter  $5 \mu\text{m}$ , dessen Wärmeleitfähigkeit nur  $3,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei Zimmertemperatur betrug. Er berichtete darüber hinaus von einer Wärmeleitfähigkeit von sogar nur etwa  $1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $900 \text{ K}$  [63]. Der Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von mikrokristallinen Silizium-Germanium-Legierungen zum Einkristall und der Fund einer Wärmeleitfähigkeit an Polysilizium<sup>21</sup> zwischen  $30$  und  $35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [64] zeigt eine weitere Strategie zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit auf. Diese zweite Strategie zielt darauf ab, einem Material ohne Änderung seiner chemischen Zusammensetzung, nur unter Ausnutzung physikalischer Änderungen seiner Struktur, zu einer verringerten Wärmeleitfähigkeit zu verhelfen: Der Einbau *künstlicher Mikro- und Nanostrukturen*.

Hicks und Dresselhaus [65] postulierten 1993 die Erhöhung der Gütezahl (siehe Kapitel 4.1) durch *Nanostrukturierung* der Materialien. Ihre Arbeit sagte eine Verbesserung des Power-Faktors durch Quanteneinschlusseffekte der Ladungsträger bei gleichzeitiger Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch Übergitter vorher. Verbesserungen der Materialien in der Folge dieses neuen Forschungsansatzes wurden allerdings überwiegend durch die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit verursacht, welche praktischerweise keine geordneten Nanostrukturen in Form von Übergittern benötigt, sondern lediglich unregelmäßige Nanostrukturen. Durch diese Strukturierung der Materialien gelang es, die Gitterwärmeleitfähigkeit klassischer Materialien stark zu verringern, ohne die elektronischen Eigenschaften zu sehr zu verschlechtern und die Güte neuer Materialien, wie reines Silizium, auf ein Niveau nahe dem etablierter Materialien zu heben.

Nanostrukturen, mit denen dieses Ziel erreicht wird, können unterschiedlicher Natur sein: Korngrenzen in nanokristallinem Material [8, 15, 16], Übergitter aus ähnlichen Elementen/Verbindungen oder Isotopen eines Elements, gelochte Strukturen [66] oder Einschlüsse einer zweiten Phase [67] können – neben der Legierung – einzeln oder in Kombination für eine

---

<sup>21</sup> Entspricht einer Reduzierung um etwa  $75\%$  im Vergleich zum Einkristall

effektive Phononenstreuung und Unterdrückung des Wärmetransports im Material sorgen. Diese verschiedenen Mechanismen der Phononenstreuung wirken auf bestimmte Frequenzbereiche des Phononenspektrums stärker ein als auf andere und sind somit in Kombination wirkungsvoller als einzeln. Durch die materialabhängige Phononendispersion sind verschiedene Maßnahmen für verschiedene Materialien unterschiedlich wirkungsvoll.

Bux et al. [8] zeigten 2009, dass für nanostrukturiertes Bulk-Silizium, aus einem Mahlprozess und anschließendem Heißpressen erhalten, Wärmeleitfähigkeitswerte von unter  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei Raumtemperatur möglich sind. Nanoskaliges Ausgangsmaterial aus Mahlprozessen zu erhalten ist allerdings eine Route, deren Skalierung auf ein industrielles Level als schwierig anzusehen ist. Die Aufskalierung der Gasphasensynthese von Nano-Silizium ist hingegen bereits realisiert [68]. Das Ziel ist es also, mit Silizium aus der Gasphasensynthese ähnliche Reduzierungen der Wärmeleitfähigkeit zu erzielen und so einen Weg aufzuzeigen, nanostrukturiertes Silizium als ein preiswertes, umweltfreundliches, ungiftiges und verfügbares Thermoelektrikum zu etablieren. Erste eigene Arbeiten [69] zeigten, dass Nanosilizium aus Gasphasenprozessen ebenfalls das Potential für die Weiterverarbeitung zu effektiven Thermoelektrika aufweist.

Durch Einbringung von Präzipitaten einer zweiten Kristallphase in den Festkörper kann die harmonische Ausbreitung von Phononen ebenfalls auf den mittleren Abstand zweier Präzipitate begrenzt werden. Kim et al. [67] zeigten im Experiment, dass die Wärmeleitfähigkeit einer Legierung aus InGaAs durch die Einbettung von ErAs-Nanopartikeln fast um den Faktor zwei gesenkt werden kann. Mingo et al. [70] berechneten, dass die Wärmeleitfähigkeit einer  $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ -Legierung durch Einbau einer Zweitphase aus Nanopartikeln verschiedener Silizide auf Werte zwischen  $1\text{--}2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  gesenkt werden kann. Tabelle 5 fasst die wichtigsten Punkte einiger Arbeiten der letzten 50 Jahre zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit fester Körper durch verschiedene Maßnahmen zusammen.

Tabelle 5: Vergleich von Wärmeleitfähigkeiten überwiegend Silizium-basierter Festkörper und Maßnahmen zu deren Reduzierung.

Jahr	Material	Dotand	Wärmeleitfähigkeit / $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ RT (Peak bei .. K)	$zT$	Struktur- größe	Quelle
1964	$\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$ <sup>1</sup>	P/B	ca. 5 (3,9 bei 1050K)	0,8	Einkristall	Dismukes [59]
1976	$\text{Ge}_{24,6}\text{Si}_{75,4}$ <sup>1</sup>	P	ca. 3,9	0,8	Einkristall	Meddins [60]
1981	Poly- $\text{Si}_{63,5}\text{Ge}_{36,5}$ <sup>1,2</sup>	P	3,1 (1,5 bei 900 K)	-	< 5 $\mu\text{m}$	Rowe [62],[63]
1987	Poly-Silizium <sup>2</sup>	P	33	-	-	Tai [64]
2006	InGaAs+ErAs <sup>1,2,4</sup>	-	ca. 3 (ca. 2,5 bei 700 K)	-	2,4 nm	Kim [67]
2008	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ <sup>1,2</sup>	P	(2,5 bei 900°C)	1,3	22 nm	Wang [16]
2008	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ <sup>1,2</sup>	B	2,5	0,9 5	15 nm	Joshi [15]
2009	Nano-Silizium <sup>2</sup>	P	12 (10 bei 1000 K)	0,7	10 nm	Bux [8]
2009	$\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$	-	1–2 (Simulation)	-	1–20 nm	Mingo [70]

	+ Nanopartikel <sup>1,4</sup>					
2009	Si <sub>95</sub> Ge <sub>5</sub> <sup>1,2</sup>	P	ca. 5 (4 bei 800°C)	0,9	10-30 nm	Zhu [71]
2010	gelochtes Silizium <sup>3</sup>	P/B	1,14–2,03	0,4	55 nm (Lochmitte- Lochmitte)	Tang [66]
2010	Nano-Silizium <sup>2</sup>	P	10	-	30 nm	Schierning [69]

Streumechanismus: <sup>1</sup> Legierung, <sup>2</sup> dichte Mikro/Nanostruktur, <sup>3</sup> poröse Struktur, <sup>4</sup> Präzipitate/Zweitphase

Der Grund, weshalb diese Ansätze mittels Phononenstreuung durch Nanostrukturierung von Silizium so gut funktionieren, ist auf die Verteilung der Anteile des Wärmetransports auf Phononen verschiedener Wellenlängen (und damit mittlerer freier Weglängen) im Silizium zurückzuführen. Jeong und Lundstrom [72] sowie Minnich et al. [73] fanden in Molekulardynamik-Simulationen (rote Punktkurve in Abbildung 11) heraus, dass etwa 50% der Wärmeleitung in Silizium bei 300 K auf Phononen mit freien Weglängen über 1 µm zurückzuführen ist. Durch die Ausnutzung von Strukturgrößen auf der Mikro- und speziell der Nanometerskala ist dadurch in Kombination eine besonders effektive Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit möglich. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass eine Korngröße im unteren Nanometerbereich für eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit nicht notwendig ist. Sie kann im Bereich von 0,1 µm eingestellt werden, was aus der Prozesstechnik heraus höhere Produktionsraten des Rohmaterials ermöglicht. Zudem ist mit einer geringeren Beeinträchtigung des elektrischen Transports zu rechnen, da mit der Anzahl der Korngrenzen auch die Streuung der Ladungsträger an denselben reduziert wird. Somit ist eine höhere Ladungsträgermobilität erreichbar und die elektrische Leitfähigkeit steigt.

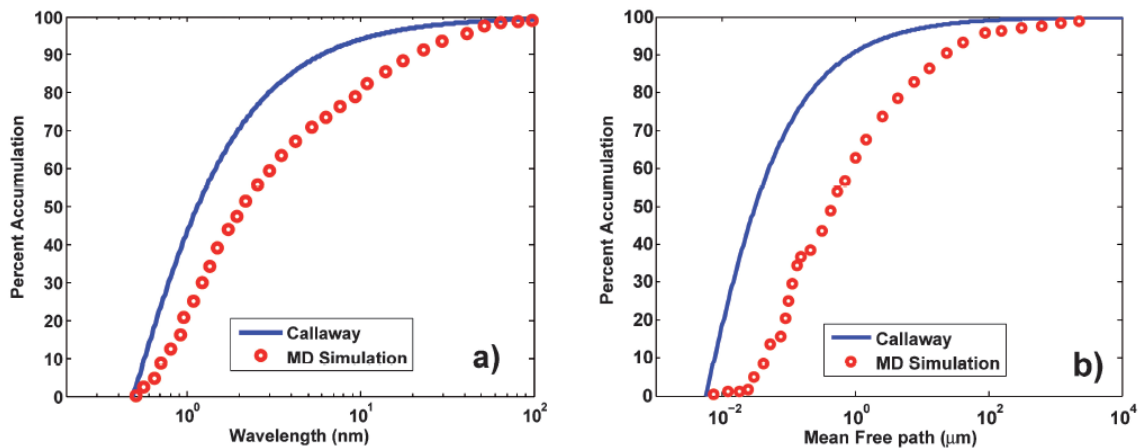


Abbildung 11: Kumulierte Verteilung des Wärmetransport in Silizium auf a) Phononen-Wellenlänge b) mittlere freie Weglänge der Phononen [73].

#### 4.4 Die Gütezahl $zT$ und die Effizienz thermoelektrischer Energieumwandlung

Die Umwandlungseffizienz beziehungsweise der Wirkungsgrad  $\eta$  einer zyklisch arbeitenden Wärmekraftmaschine ist, abgeleitet aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, durch die Carnot-Effizienz  $\eta_{\text{Carnot}}$

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_H - T_K}{T_H} = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad \text{Formel 24}$$

begrenzt. Dabei stehen  $T_H$  und  $T_K$  für die Temperatur der heißen beziehungsweise kalten Seite. Obwohl ein Thermoelektrikum nicht auf den ersten Blick als eine solche zyklische Wärmekraftmaschine erscheint, ist diese Betrachtungsweise sinnvoll, dienen doch stets die Ladungsträger im elektrischen Stromkreis als Wärmeträgermedium, welches auf der heißen Seite Energie aufnimmt, Arbeit am Lastwiderstand verrichtet und wiederum Energie in Form von Wärme aufnimmt. Auch im Fall des Thermoelektrikums ist der Carnot-Wirkungsgrad die Obergrenze, die in realen Systemen nicht erreicht werden kann, da sie quasi-statisches Arbeiten voraussetzt. Quasi-statisches Arbeiten bedeutet aber, dass nur infinitesimale Arbeit verrichtet werden kann. Eine Annäherung für den höchsten Wirkungsgrad  $\eta_{\text{NCA}}$  realer Systeme ist im Rahmen der endoreversiblen Thermodynamik (Siehe [74]) durch den Novikov-Wirkungsgrad beziehungsweise Curzon-Ahlborn-Wirkungsgrad gegeben. Es gilt hier

$$\eta_{\text{NCA}} = 1 - \sqrt{\frac{T_K}{T_H}}. \quad \text{Formel 25}$$

Für die Thermoelektrik kann die Effizienz der Umwandlung von Wärme in elektrische Energie auf die Carnot-Effizienz zurückgeführt werden [1], modifiziert mit einer Funktion der thermoelektrischen Gütezahl  $zT$ . Der Wirkungsgrad  $\eta_{\text{TE}}$  ist dann durch

$$\eta_{TE} = \frac{T_H - T_K}{T_H} \frac{\sqrt{1 + z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z\bar{T}} + T_K/T_H} \quad \text{Formel 26}$$

gegeben; er steigt entsprechend bei einer Erhöhung der Gütezahl.  $\bar{T}$  steht dabei für die arithmetisch gemittelte Temperatur zwischen kalter und heißer Seite.

Der Wirkungsgrad verschiedener Thermoelektrika unterschiedlicher Güte ist in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz in Abbildung 12 dargestellt. Die Effizienz der thermoelektrischen Umwandlung von Wärme in elektrischen Strom sieht zunächst sehr niedrig aus.

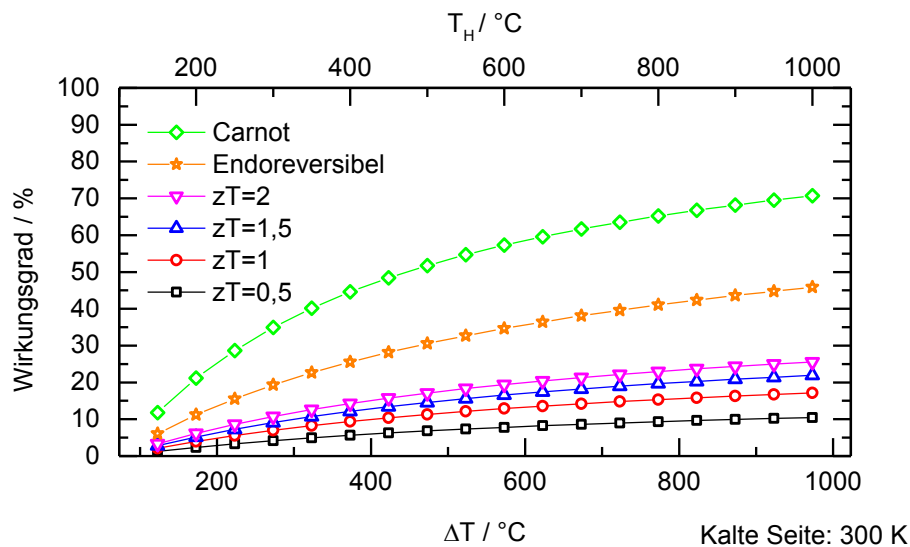


Abbildung 12: Gesamtwirkungsgrade des Carnot-Prozesses, des endoreversiblen Kreisprozesses und von Thermoelektrika mit verschiedener (konstanter) Güte, berechnet nach Formel 24, Formel 25 und Formel 26.

Selbst ein sehr gutes Thermoelektrikum mit  $zT = 2$  erreicht bei einer Temperaturdifferenz von 1000 K keine 25% Umwandlungseffizienz.

Sieht man sich in Abbildung 13 allerdings den Wirkungsgrad als Anteil des Carnot- beziehungsweise des endothermen Wirkungsgrads an, so relativiert sich das Bild: Hier ist im Hochtemperaturbereich bereits ein Thermoelektrikum mit  $zT = 1$  in der Lage, ca. 25% des theoretisch möglichen Wirkungsgrades zu erreichen. Legt man den endothermen Wirkungsgrad zu Grunde, so kann ein Thermoelektrikum mit  $zT = 1$  bereits gut 35% des theoretisch möglichen Wirkungsgrads für real arbeitende Wärmekraftmaschinen erzielen.

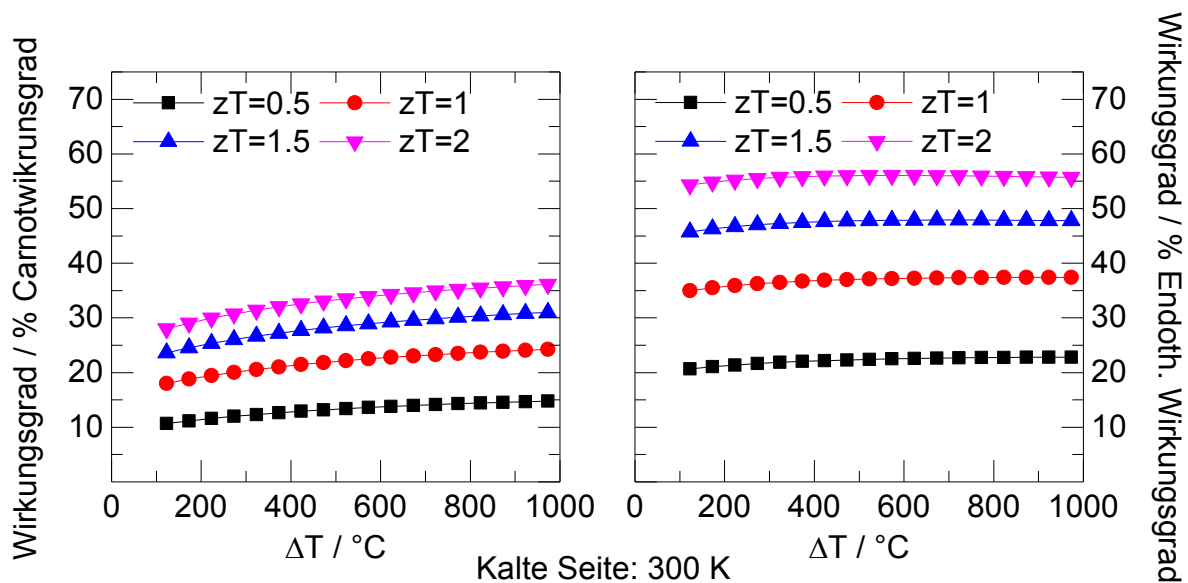


Abbildung 13: Wirkungsgrad unterschiedlicher Thermoelektrika mit verschiedener Güte als Prozentwert des Carnot-Wirkungsgrads und des endothermen Wirkungsgrads.

## 4.5 Silizium als thermoelektrisch genutztes Material

### 4.5.1 Anforderungen an Materialien für thermoelektrische Generatoren

An jedes Material, dass zum Einsatz in Thermogeneratoren kommen soll, werden verschiedene Anforderungen gestellt. *Harte* Anforderungen sind aus der Physik abgeleitet und betreffen Notwendigkeiten, ohne die ein Material nicht als Thermoelektrikum funktioniert.

1. Ein hoher Seebeck-Koeffizient, der für eine hohe Thermospannung sorgt
2. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die einen ausreichend hohen Strom durch das Material ermöglicht
3. Eine geringe Wärmeleitfähigkeit, die ungenutzten Wärmefluss durch das Material verhindert
4. Ein hoher Schmelzpunkt, der den Einsatz bei hohen Temperaturgradienten erlaubt
5. Ein niedriger Dampfdruck bei Betriebstemperatur, der einen Verlust von Material und somit eine Änderung der Materialzusammensetzung verhindert

Die *weichen* Anforderungen sind aus ökologischen und ökonomischen Überlegungen abgeleitet und betreffen Eigenschaften, die notwendig sind, um ein Material in einem Massenmarkt einsetzen zu können, unter minimaler Gefährdung für Anwender und Umwelt.

6. Ungiftigkeit, um die Prozessierung, Verarbeitung oder Reparatur unter sicheren Bedingungen gewährleisten zu können
7. Umweltverträglichkeit, um Maßnahmen gegen versehentliche Exposition einfach zu halten und um eine einfache Entsorgung beziehungsweise ein einfaches Recycling zu ermöglichen
8. Einfache Prozessierbarkeit, um die Kosten und den Energieaufwand der Herstellung gering zu halten

9. Verfügbarkeit der Rohstoffe zu niedrigen Preisen, um eine schnelle Marktdurchdringung zu niedrigen Endkundenpreisen zu ermöglichen

Als gute Thermoelektrika haben sich in der Vergangenheit hochdotierte Halbleiter herausgestellt, die die notwendigen elektronischen Eigenschaften bieten und deren Struktur gleichzeitig den Wärmetransport minimiert.

#### 4.5.2 Kommerziell erhältliche Thermoelektrika

Neben den thermoelektrischen Eigenschaften, die die Umwandlungseffizienz von Abwärme in elektrischen Strom mitbestimmen, ist die Frage nach weiteren Eigenschaften und der Verfügbarkeit des eingesetzten Materials in Bezug auf Wirtschaftlichkeit und Tauglichkeit für Massenmärkte zu klären.

Kommerziell erhältliche Thermoelektrika wie Bismuttellurid und Bleitellurid und deren neu entwickelte Derivate, wie zum Beispiel LAST ( $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ) oder SALT ( $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$ ) oder  $\text{CeBi}_4\text{Te}_6$  bestehen zu großen Teilen aus Tellur. Tellur wird als Nebenprodukt in der Kupfer- und Nickelherstellung gewonnen und seine jährliche Produktion betrug weniger als 100 t im Jahr 2011 [75]. Die Knappheit dieses Rohstoffs erübrigt damit die weitere Diskussion über die Nutzung von Tellur-basierten thermoelektrischen Generatoren im Massenmarkt. Wollte zum Beispiel die BMW-Gruppe in jedes ihrer Fahrzeuge der Marke BMW [76] einen Thermogenerator mit 100 g Tellur einbauen, so wäre eine Jahresproduktion an Tellur bereits im dritten Quartal verbraucht<sup>22</sup>, die Tellurnachfrage Dritter ist hier noch nicht berücksichtigt.

Es ist daher notwendig, ein alternatives, effizientes und preiswertes Materialsystem zu entwickeln, welches von der Rohstoffseite eine ausreichende Verfügbarkeit bietet. Dieses Material muss zudem temperaturbeständig sein, um im Einsatz erstens hohe Temperaturdifferenzen zur Umgebungstemperatur zu ermöglichen – was den Wirkungsgrad erhöht – und zweitens bei möglichen auftretenden Temperaturspitzen nicht zu degenerieren. Für den Einsatz im Consumerbereich ist es dazu wünschenswert, dass allenfalls geringe Toxizität vorliegt und das Material umweltfreundlich ist. Die Kenntnis über den Einbau in bestehende Systeme und Kombinationen mit anderen Materialien aus Elektronik- und Chipindustrie ist zweifelsohne darüber hinaus von Vorteil.

#### 4.5.3 Die Alternative: Silizium

Silizium erfüllt fast alle diese Voraussetzungen: Das einkristalline Volumenmaterial ist ungiftig und umweltfreundlich. Es ist als zweithäufigstes Element der Erdkruste in größten Mengen verfügbar und preiswert. Als Basismaterial der Halbleiterindustrie ist seine Verarbeitung bekannt und es ist in seiner Integration in bestehende Systeme unangefochten. Seine elektrischen Eigenschaften sind über Dotierung mit Phosphor und Bor einstellbar und diese Dotierstoffe bieten die für die Thermoelektrik notwendige Elektronen- beziehungsweise Loch-

---

<sup>22</sup> Absatz an PKWs der Marke BMW für das Jahr 2012: 1.547.057 Fahrzeuge ohne Mini, Rolls Royce und Motorräder. Jahresbedarf entsprechend 154,7 t Tellur.



leitung. Der Schmelzpunkt des Siliziums beträgt  $1410^{\circ}\text{C}$ , was bedeutet, dass es auch bei Temperaturen über  $600^{\circ}\text{C}$  (wie sie zum Beispiel im Abgasstrang eines Kraftfahrzeugs auftreten können) problemlos einsetzbar ist, ein Temperaturbereich, bei denen viele andere Thermoelektrika ihren Bestpunkt lange überschritten haben oder bereits in der Zersetzung begriffen sind.

Alle diese Eigenschaften machen Silizium zu einem prädestinierten Material für preiswerte Massenmarkt-Thermoelektrika. Eine zentrale Voraussetzung aus der Liste in Kapitel 4.5.1 fehlt jedoch, nämlich die geringe Wärmeleitfähigkeit.

Silizium ist ein Material mit geringer Dichte, starken kovalenten interatomaren Bindungen und hat als Einkristall bei Raumtemperatur eine Wärmeleitfähigkeit von  $142 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [57]<sup>23</sup>. Dotiert man das Material, um die elektrischen Eigenschaften einzustellen, so wird die Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemperatur auf Werte bis etwa  $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [58] reduziert, eine Auswirkung der eingebrachten Dotieratome. Dieser Wert ist allerdings für effiziente Thermoelektrika noch deutlich zu hoch, weshalb zusätzliche Strategien zur Einbringung von Phononenstreuungszentren für eine stärkere Unterdrückung des Wärmetransports notwendig sind.

---

<sup>23</sup> In der Literatur werden auch Werte über  $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  genannt, aber auch Werte für den undotierten Einkristall von unter  $140 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  werden gemessen. Ich gehe davon aus, dass diese Schwankungen auf die unterschiedliche Reinheit der Einkristalle zurückzuführen ist.

## 4.6 Erhöhung der Güte

Da die Thermoelektrische Gütezahl  $zT$  direkt in die Umwandlungseffizienz eines Thermoelektrikums eingeht, ist die Erhöhung der Güte gleichbedeutend mit der Verbesserung der Effizienz. Hier bieten sich zwei Wege an: die Erhöhung des Power-Faktors und die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit.

### 4.6.1 Modifizierung des Power-Faktors

Der Power-Faktor kann zunächst erhöht werden, in dem die Ladungsträgerkonzentration optimiert wird und das Produkt aus Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit maximiert wird. Da aber beide Größen eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration, bzw. deren Kehrwert sind, sind hier enge Grenzen gesetzt. Es bedarf daher fortgeschrittener Konzepte, um weitere Verbesserungen zu erzielen, wie Energiefilterung von Elektronen oder Träger-Taschen Effekte [6], auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Sie sind für den in dieser Arbeit verfolgten Ansatz nicht realisierbar, da sie die gezielte Herstellung von periodischen Strukturen mit genauen Größenvorgaben erfordert. Über den Ansatz, Nanopartikel zu Nanostrukturen zu verarbeiten, werden hingegen selbstorganisierende und zufällige Strukturen generiert.

### 4.6.2 Modifizierung der Wärmeleitfähigkeit

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Beseitigung des aus thermoelektrischer Sicht größten Mankos des Siliziums: Dessen hohe Wärmeleitfähigkeit. Künstliche Nanostrukturen im Material sollen die Wärmeleitfähigkeit ausreichend verringern, ohne parallel die elektrischen Eigenschaften des Materials zu verschlechtern. Da die Wärmeleitfähigkeit durch den Gitteranteil dominiert wird, gilt es, die Struktur des Nanomaterials, speziell die Korngröße seiner Polykristalle, so einzustellen, dass sie zwischen der mittleren freien Weglänge der Elektronen (im nm-Bereich) und der der Phononen ( $10^{-2}$ – $10^2$   $\mu\text{m}$ -Bereich) liegt.

## 5 Aufbau der Syntheseanlage

### 5.1 Aufbau mit einem Plasmareaktor

#### 5.1.1 Prozessbeschreibung

Die Syntheseanlage ist als ein kontinuierlich durchströmter Reaktor ausgelegt, in dem ein kontinuierlicher Strom eines Prekursors oder Prekursorgemischs (zum Beispiel Silan<sup>24</sup>) in einem Mikrowellen-induzierten Argon-Wasserstoff-Plasma zersetzt wird. Die Gasmischung wird über Massenflussregler gesteuert. Über eine fluiddynamisch optimierte Wirbeldüse (siehe [77]) wird ein Teil des Trägergases tangential am Rand in den Reaktor eingespeist. Ein anderer Teil wird zusammen mit dem Prekursor entlang der zentralen Reaktorachse injiziert. Aus dem Prekursor entsteht durch Pyrolyse ein übersättigter Dampf, aus dem die Partikel über Clusterbildung, Koagulation und Koaleszenz entstehen (siehe Kapitel 2.2). Bei der Zugabe der Prekursoren bildet sich ein eng begrenzter Partikelstrahl aus, der rot bis gelb leuchtend stromabwärts des Plasmas sichtbar wird.

Das Partikelwachstum endet, wenn sich der Partikelstrahl weit genug abgekühlt hat, dass die Schmelztemperatur der Partikel unterschritten wird. Das Aerosol aus Partikeln und Trägergas wird in einem Filter aufgetrennt. Das Trägergas wird über eine Vakuumpumpe, die auch den Betrieb bei reduziertem Druck (10–200 mbar) ermöglicht, aus dem Reaktor gefördert und in einer thermischen Abgasnachverbrennung werden eventuelle Reste der Prekursoren sowie der Wasserstoff verbrannt und unschädlich gemacht.

Dieser Aufbau wird sowohl für die Synthese von dotiertem und intrinsischem Silizium und Germanium als auch für die Synthese von Silizium-Germanium-Legierungen verwendet.

#### 5.1.2 Aufbau

Ein Foto der Syntheseanlage ist in Abbildung 14 zu sehen. Eine Plasmaquelle vom Typ Cyranus-I (Abbildung 15) wird von einem Magnetron mit einer maximalen Leistung von 6 kW mit Mikrowellen gespeist, welche durch einen R26-Hohlresonator vom Magnetron durch einen Zirkulator und einen Drei-Stub-Tuner in die Plasmaquelle eingespeist werden. Die Plasmaquelle ist aus zwei konzentrischen Hohlzylindern aufgebaut, die den äußeren und den inneren Resonator bilden. Magnetron, Zirkulator und der äußere Resonator sind über R26-Hohlleiter verbunden. An der Innenseite des äußeren Resonators sind so genannte Schlitzantennen eingefräst. Die Mikrowelle induziert Wechselströme an der Innenwand des äußeren Resonators. Die Schlitzantennen strahlen diese Wechselströme als Mikrowellen in den inneren Resonator ab. Der Zirkulator dient dem Zweck, die vom Plasma reflektierte, nicht absorbierte Mikrowellenenergie in einer Wasserlast zu deponieren, um Schäden durch reflektierte Mikrowellenleistung am Magnetron zu vermeiden. An der Wasserlast ist ein Schwingkreis mit Diode angebracht, um die reflektierte Leistung zu erfassen und damit eine

---

<sup>24</sup> Anstelle von Silan können auch German, sowie Mischungen aus Silan, Phosphin/Diboran und German als Prekursor der Pyrolyse zugeführt werden.

Messgröße zur optimalen Abstimmung der Impedanz des Systems auszugeben. Zur Abstimmung dient ein Drei-Stub-Tuner. Durch Herein- und Herausfahren dreier Stifte wird die Phasenlage der Mikrowellenstrahlung so verschoben, dass sie mit der Position der Schlitzantennen überein stimmen.

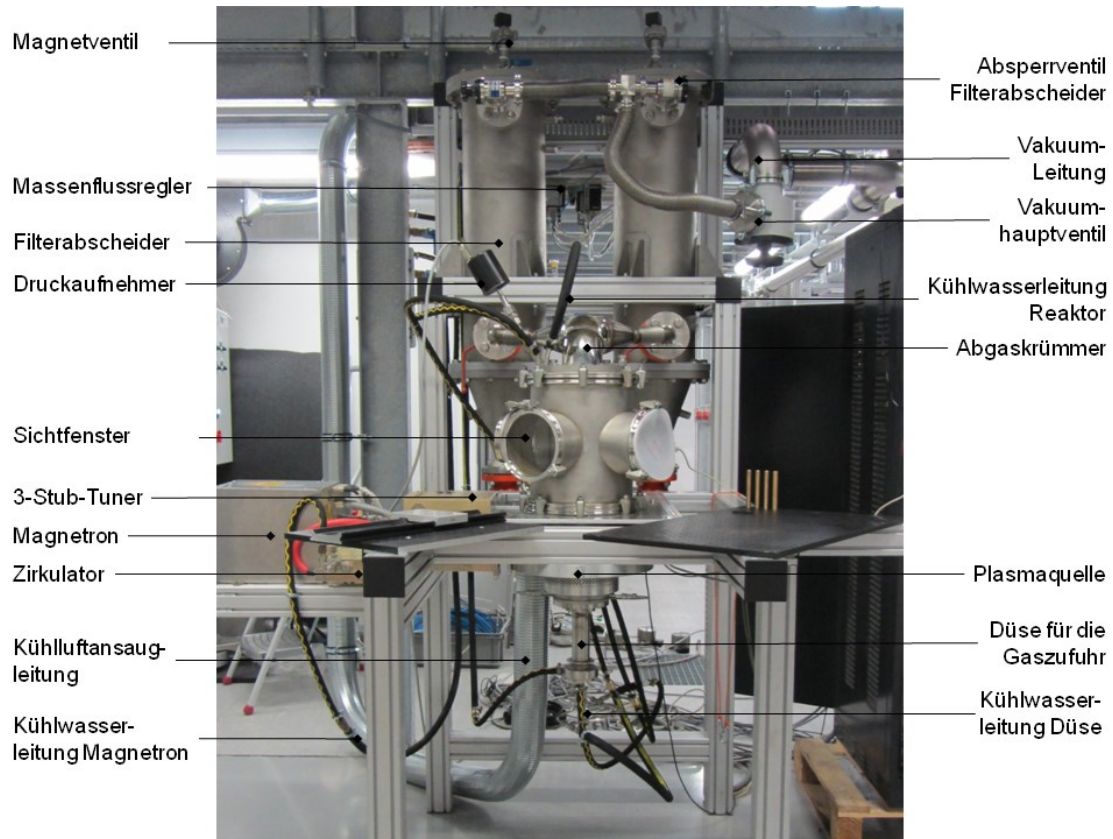


Abbildung 14: Überblick über die Mikrowellenplasma-Syntheseanlage.

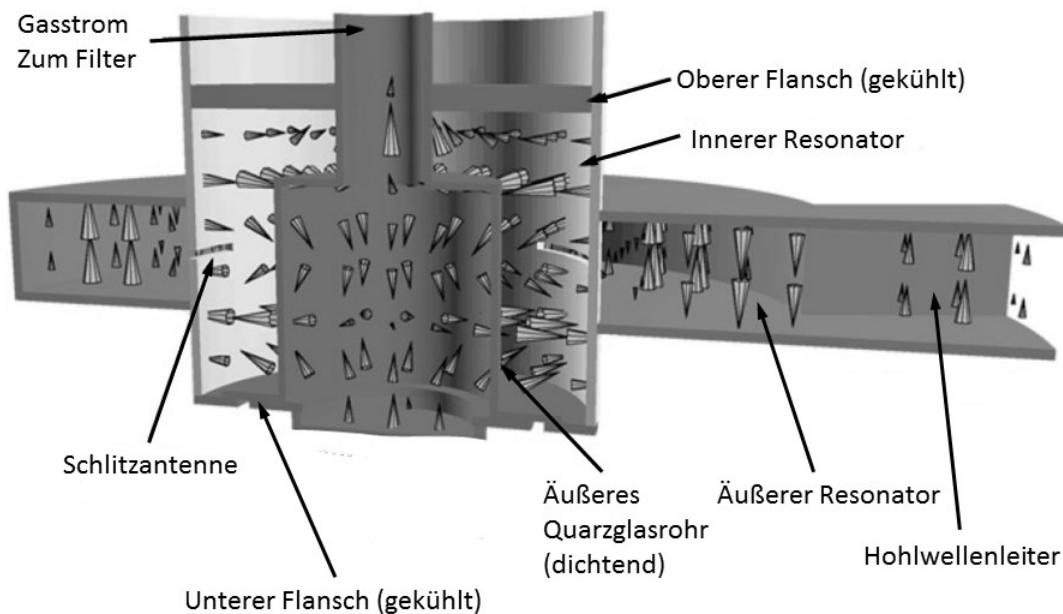


Abbildung 15: Schnitt durch die Cyrannus-Plasmaquelle [78] und Visualisierung des elektrischen Feldes in der Quelle (ohne Plasma).

Die Mikrowellenstrahlung wird auf diese Weise in den inneren Resonator eingekoppelt und erzeugt durch konstruktive Interferenz im Zentrum eines mittig angeordneten Quarzglaszylinders ein Plasma. Magnetron und Reaktor werden mit Wasser gekühlt, die Plasmaquelle zusätzlich mit Luft.

Innerhalb der Plasmaquelle sind zwei konzentrische Quarzglasrohre eingebaut. Das äußere Rohr (140 mm Durchmesser) dichtet die Plasmaquelle nach außen ab, während das innere (77 mm Durchmesser) dafür sorgt, dass die Gasströmung und das Plasma in der Mitte der Plasmaquelle verbleiben.

Massenflussregler steuern die Zufuhr und Dosierung der Plasma- und der Prekursor-gase aus den Vorratsflaschen mit nachgeschalteten Druckminderern (nicht im Bild dargestellt) und durch eine Düse in den Reaktor eingeleitet. Die Düse (Abbildung 16) ist so ausgelegt, dass ein Teil des Gases innerhalb des inneren Quarzglasrohres eine rotierende Wirbelströmung ausbildet, die dazu dient, das zentral angeregte Plasma und damit auch die dort hergestellten Partikel von der Rohrwand abzuschirmen. Gleichzeitig stabilisiert der Wirbel den zentralen Strahl der Prekursor-gase entlang der Mittelpunktachse des Reaktors. Die Wirbeldüse, die hierfür mittels fluiddynamischer Simulation<sup>25</sup> entwickelt wurde erfüllt diese Aufgabe sehr gut. Die Düse ist unterhalb der Mikrowellen-Plasmaquelle montiert und wird mit Wasser gekühlt.

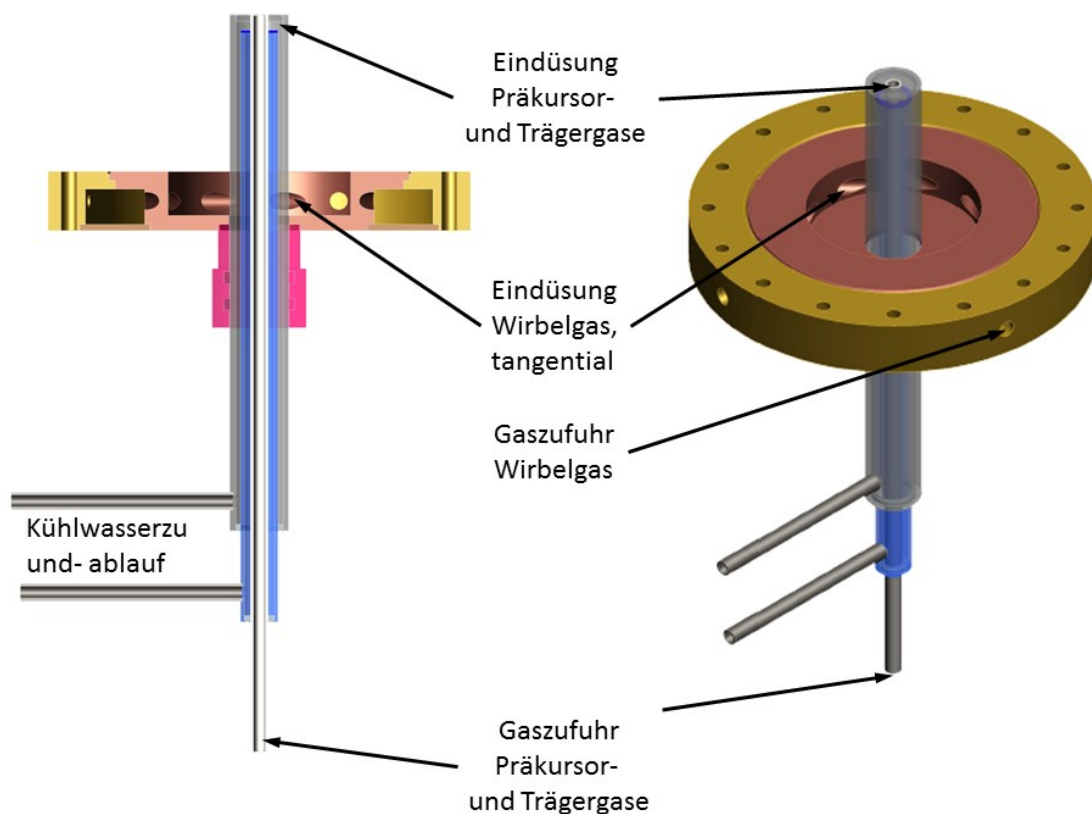


Abbildung 16: Schemazeichnung der neu entwickelten Wirbeldüse. Zeichnung: Ludger Jerig.

<sup>25</sup> Berechnungen wurden von Claudia Weise vorgenommen.

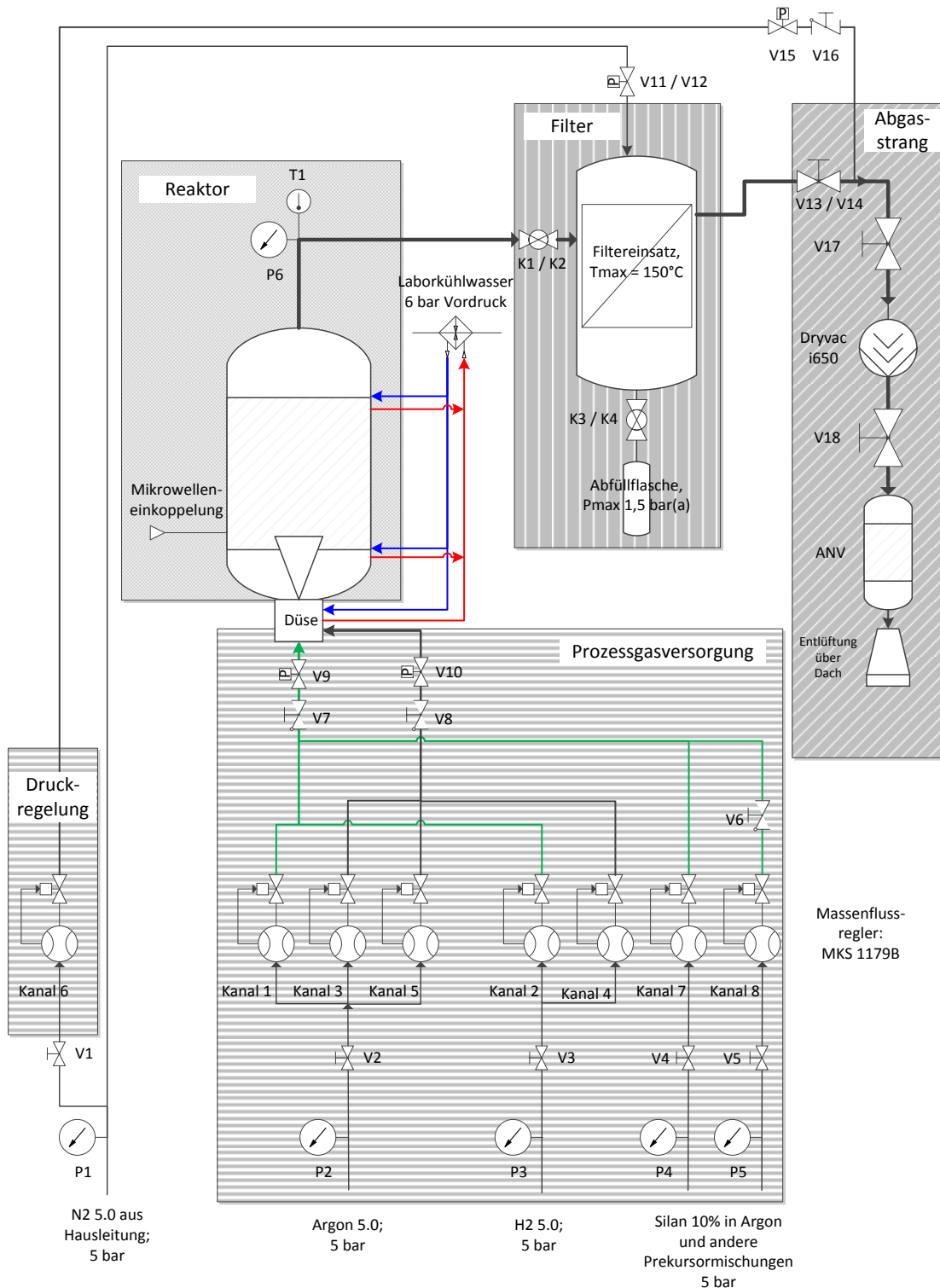


Abbildung 17: Fließbild der Syntheseanlage zur Herstellung von Nanopartikeln in einer Mikrowellen-Plasmaquelle

Oberhalb der Plasmaquelle ist ein 250 mm Doppelkreuz montiert, das mit Sichtfenstern versehen ist, die eine visuelle Prozesskontrolle ermöglichen. Oberhalb ist ein Abgaskrümmen montiert, an welchem der Strömungsquerschnitt verringert wird, um den Übergang an die Filterabscheider zu ermöglichen. Am Krümmen wird die Wandtemperatur stromabwärts des Plasmas als Prozessparameter gemessen. In den Filterabscheidern wird das Aerosol in Trä-

gergas und Nanopartikel aufgetrennt. Die Partikel verbleiben auf den Filtern. Sie können mittels Stickstoff-Druckstößen nach dem Syntheseprozess von den Partikeln befreit werden, dazu dienen Magnetventile mit Düsen am Deckelflansch der Filterabscheider. Die Partikel können anschließend inert in Flaschen abgefüllt werden.

Absperrventile und ein Hauptvakuumventil trennen den Reaktor von der Vakuumleitung, welche in einer Schraubenpumpe endet (nicht dargestellt). Nach der Schraubenpumpe folgt eine thermische Nachverbrennung, welche eventuelle Reste der Prekursoren zersetzt, bevor das dann unschädliche Gas in die Atmosphäre entlassen wird.

Ein Fließbild der Syntheseanlage ist in Abbildung 17 dargestellt und zeigt auch die Einteilung der Anlage in die Bereiche Gaszufuhr, Reaktor, Filter, Gasversorgung, Druckregelung und Abgasstrang.

### 5.1.3 Prozessgasversorgung

Die Prozessgasversorgung besteht aus Massenflussreglern (MFCs) vom Typ MKS 1179B, die die Trägergase Argon und Wasserstoff, sowie die Prekursoren Silan, Phosphin, German und Diboran dem Prozess kontrolliert zuführen. Die Massenflussregler sind mit dem Plasmareaktor über 6 mm-Leitungen verbunden. Eine Kontrolleinheit MKS 647C steuert die MFCs. Eingangsmanometer P2-P5 überwachen den Druck in den Leitungen vor den MFCs. Absperrventile V2-V5 trennen im Wartungsfall die Gasversorgung von den Leitungen im Labor. Die Belegung der Kanäle ist in Tabelle 6 dargestellt. Die Prekursoren und die Trägergase werden durch die Mitte der Düse (Abbildung 16) eingedüst. Um den Prozess zu stabilisieren wird zusätzliches Gas tangential als Drallströmung eingedüst.

Tabelle 6: Eingangsstoffströme

Einlass	Gas	Typischer Massenfluss / slm	Kanal
Drallströmung, tangential	Argon	8–10	3
	Wasserstoff	3–4	4
	Argon	1–3	5
Druckregelung, nach Filter	Stickstoff	15–25	6
Düse, axial	Argon	2,5–3,5	1
	Wasserstoff	< 1	2
	Prekursor-Kanal Phosphin	0,2–1	7
	Prekursor-Kanal Diboran	0,1–1,2	8

Die Absperrventile V7 und V8 zwischen MFCs und der Düse sorgen im Wartungsfall dafür, dass keine Gase aus den Leitungen austreten. Die pneumatischen Ventile V9 und V10 sorgen im Störfall für eine automatisierte Unterbrechung der Gaszufuhr.



#### 5.1.4 Druckregelung

Die Druckregelung besteht aus dem Drucksensor vom Typ MKS Baratron, der Kontrolleinheit 647C und dem MFC Kanal 6. Die Druckregelung ist notwendig, um bei der Herstellung von Nanopartikeln den auf Grund der abgeschiedenen Partikel anwachsenden Strömungswiderstand des Filters auszugleichen und funktioniert wie folgt: Am Handventil V16 wird grob ein etwas geringerer Wert als der vorgesehene Prozessdruck eingestellt und am Kontrollpult 647C wird der Sollwert für den Druck vorgegeben. Die Regelung dosiert mit dem MFC von Kanal 6 einen zusätzlichen Stickstoffstrom zwischen den Ventilen V13/14 und V17 und erzeugt so einen zusätzlichen Gasbalast, der auf diese Weise die effektive Saugleistung der Pumpe am Reaktor verändert und dadurch den Druck im Reaktor konstant hält.



Abbildung 18: Reaktor im Synthesebetrieb mit der Wirbeldüse. Im unteren Bereich ist das Plasma lila leuchtend zu sehen. Der Partikelstrahl ist im Bild weiß bis rötlich glühend zu sehen.

#### 5.1.5 Reaktor

Der Reaktor (siehe Abbildung 14 und 17) besteht aus einer Plasmaquelle, wie in Abbildung 15 dargestellt, einer Düse, die in Abbildung 16 zu sehen ist, und einer Expansionszone, die zum einen die Abkühlung des Gases ermöglicht sowie eine visuelle Kontrolle des Prozesses über Fenster erlaubt.



Die Plasmaquelle ist vom Typ Cyrannus-I und erzeugt das Plasma über die konzentrierte Abstrahlung von Mikrowellen in einen zylindrischen Resonator. Der Cyrannus-Resonator begünstigt das Propagieren der zylindrischen TM<sub>012</sub>-Mode. Das Maximum der elektrischen Feldstärke dieser Mode liegt im Zentrum des Quarzglasrohres [78], was dieser Plasmaquelle eine Verwendung in einem weiten Druckbereich erlaubt. Wären die Feldmaxima im Randbereich der Quelle, würden die Mikrowellen mit zunehmendem Druck und zunehmender Leistung vom inneren Bereich des Quarzrohres abgeschirmt und die Anregung würde entweder instabil oder zu einer Oberflächenwellenanregung werden.

Die Düse (Abbildung 16) ist an der Unterseite der Plasmaquelle montiert, wie in Abbildung 14 zu sehen ist. Der Partikelstrahl nach dem Plasma ist in Abbildung 18 zu sehen.

### 5.1.6 Filter

Das Filtersystem besteht aus zwei Filterabscheidern der Firma F.A.T. mit einem Lamellenfiltereinsatz, der eine Filterfläche von ca. 1 m<sup>2</sup> hat. Zwei Filtersysteme sind an den Reaktor angeflanscht und können über die Kugelhähne K1/K2 separat betrieben respektive abgeschottet werden. Auf die Filtereinsätze können von der Reingasseite über elektrisch gesteuerte Magnetventile V11/V12 Stickstoff-Druckpulse abgegeben werden, die die Partikel vom Filtereinsatz lösen. Unterhalb der Filterabscheider sind druckfeste Glasflaschen vom Typ Schott Duran angebracht, in die die Partikel nach dem Abernten unter Inertgas abgefüllt werden. Diese Flaschen können über Kugelhähne K3/K4 vom Filterabscheider abgeschottet werden. Beide Filterabscheider verfügen zum Abgasstrang hin über eigene Absperrventile V13/V14, sodass ein Abscheider gereinigt werden kann, während der Reaktor und der andere Abscheider in Betrieb sind.

### 5.1.7 Abgasstrang

Stromabwärts von Ventil V17 ist der Abgasstrang bestehend aus Schraubenpumpe Dryvac i650 und Abgasnachverbrennung (ANV) installiert. Mit der Pumpe kann ein Grobvakuum im Reaktor hergestellt werden. Das Abgas der Pumpe wird in die Abgasnachverbrennung geleitet. Dort werden eventuelle Reste giftiger oder explosiver Gase verbrannt und somit unschädlich gemacht. Das unschädliche gemachte Gas wird danach über einen Schornstein über das Gebäudedach abgegeben.

## 5.2 Aufbau mit zwei Plasmareaktoren

### 5.2.1 Prozessbeschreibung

Für die Synthese von Kompositmaterialien wird ein zusätzlicher Mikrowellenplasmareaktor an den bestehenden Reaktor angeflanscht. In diesem werden Germanium-Nanopartikel durch Pyrolyse von Monogerman ( $\text{GeH}_4$ ) im Trägergasgemisch Argon-Wasserstoff synthetisiert. Gleichzeitig werden in dem bestehenden Reaktor dotierte Silizium-Nanopartikel hergestellt. Die Aerosolströme beider Reaktoren werden stromabwärts der Plasmen miteinander gemischt, um so in der Gasphase eine Durchmischung der Partikel beider Sorten zu realisieren. Das Ziel besteht in der Realisierung eines Kompositmaterials, in dem beide Sorten Partikel auf der Nanoskala gemischt vorliegen.

### 5.2.2 Aufbau

In Abbildung 19 ist der Zusatzreaktor in dem die Germaniumpartikel produziert werden (blau umrandet) zusammen mit dem Hauptreaktor (rot umrandet) zu sehen. Der Aufbau des Hauptreaktors wurde beibehalten. Der Zusatzreaktor ist als Ergänzungsmodul aufgebaut, so dass die Ergänzung des Hauptreaktors flexibel möglich ist.

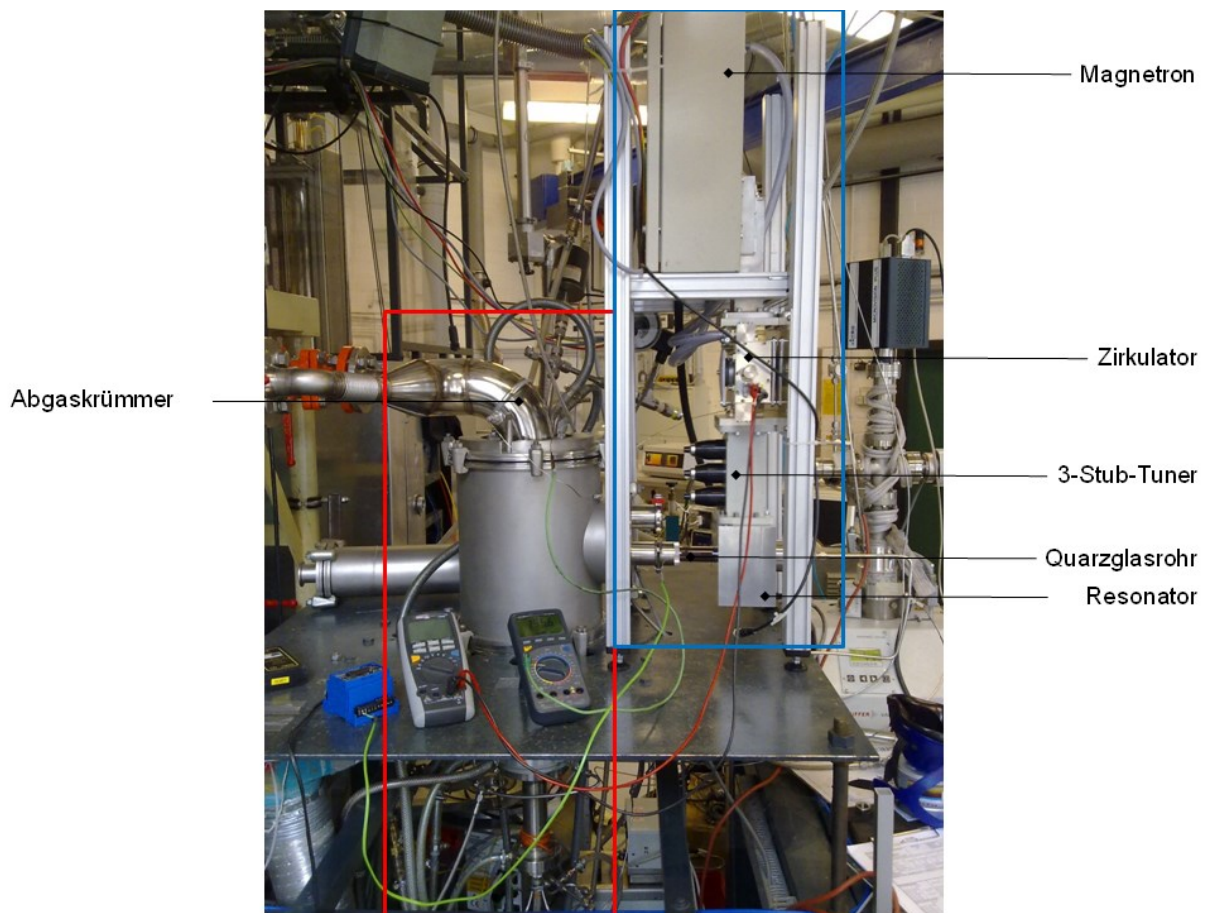


Abbildung 19: Abbildung des Synthesereaktors mit zwei Plasmareaktoren.

Der Zusatzreaktor besteht aus einem Magnetron mit 2 kW Leistung, wie beim Hauptreaktor sind dazu Zirkulator und Drei-Stub-Tuner zwischen Resonator und Magnetron eingebaut. Die Mikrowellenkomponenten sind über R26-Hohlleiter verbunden. Der Mikrowellenresonator ist mit Wasser gekühlt. Anders als beim Hauptreaktor ist die Strömungsrichtung durch den Zusatzreaktor in der Horizontalen gelegen. Eine Laminardüse mit zwei Einlasskanälen leitet die Gase koaxial von rechts in ein 30 mm Quarzglasrohr, in welchem das Plasma gezündet wird. Die Prozessgasversorgung für den Hauptreaktor wurde beibehalten. Für den Zusatzreaktor wurde eine Versorgung aus den gleichen Komponenten mit vier Kanälen aufgebaut.

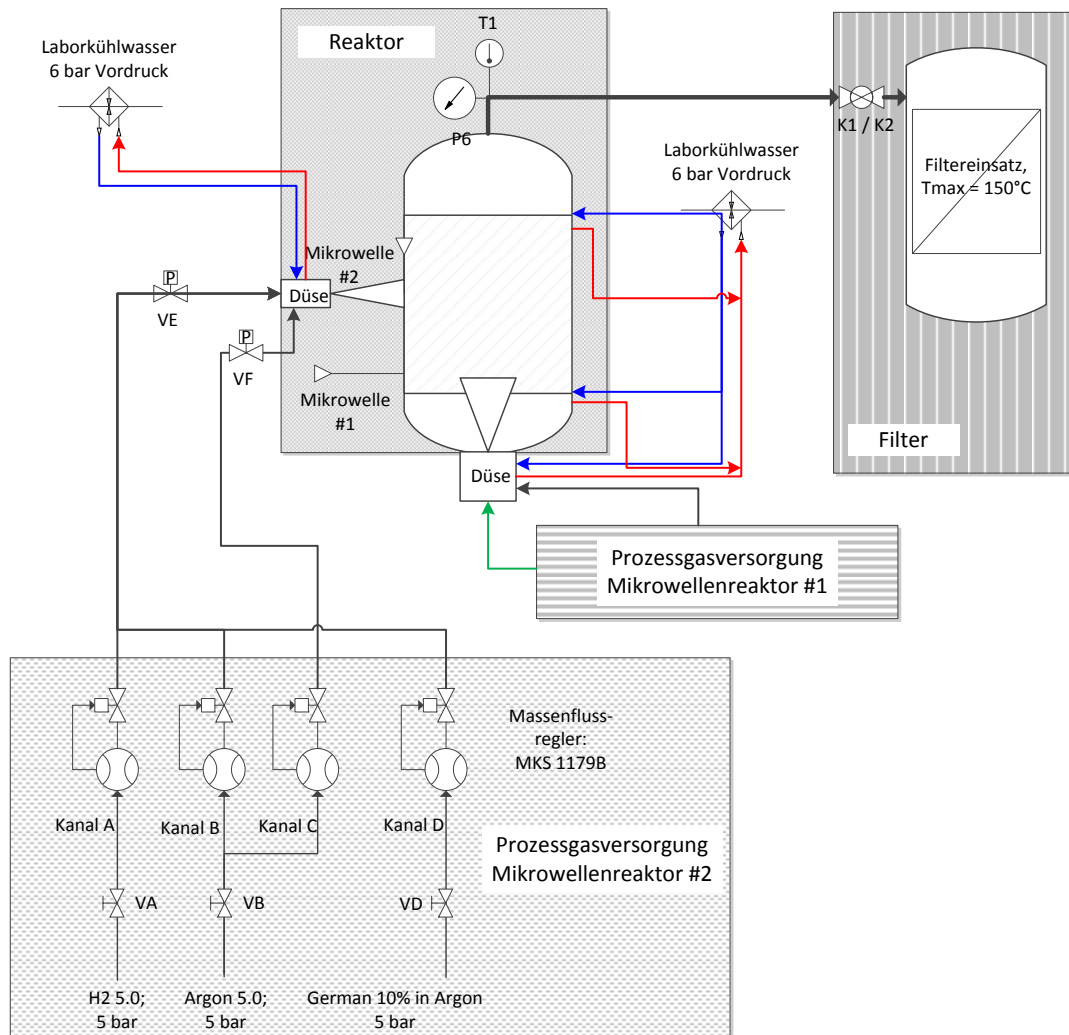


Abbildung 20: Fließbild der Anlage im Betrieb mit zwei Mikrowellenreaktoren. Aus Gründen der Übersicht wurden einige Komponenten des Hauptreaktors nicht dargestellt.

Drei Massenströmungsregler (MFC) dosieren den Massenfluss von Argon, Wasserstoff und eines Gemischs von 10% German in Argon durch die Mitte der Düse des zweiten Mikrowellenplasmareaktors, ein vierter MFC dient der Dosierung des koaxialen Schleiergasstroms. Der Aerosolstrom der synthetisierten Nanopartikel wird in den Hauptreaktor geleitet und vermischt sich mit dessen Aerosolstrom. Der gemischte Aerosolstrom wird wie beim Aufbau mit einem Plasmareaktor in einem Filter geleitet, in dem Partikel und Gas getrennt werden. Ein Fließbild der Syntheseanlage mit angeschlossenem Zusatzreaktor ist in Abbildung 20 zu finden.

## 6 Methoden

### 6.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD) ist ein Standardverfahren in der Materialanalyse, welches die Beugung kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung (Röntgenstrahlen) an den Gitterebenen von Kristallen nutzt. Der Grundgedanke dieser Beugungsmethode ist, dass eine kohärente einfallende Welle in einen Festkörper geleitet wird und ein Detektor die ausfallende gebeugte Welle winkel- und intensitätsaufgelöst registriert. Konstruktive Interferenz erzeugen bei bestimmten Glanzwinkeln Maxima in der registrierten Intensität der ausfallenden Welle. Aus der Anordnung der Glanzwinkel kann die Gitterstruktur bestimmt werden. Aus der Kenntnis der Wellenlänge  $\lambda$ , der Beugungsordnung  $n$  und dem Winkel  $2\theta$  zwischen ein- und ausfallender Röntgenstrahlung kann die Gitterkonstante des Materials gemäß der Bragg-Formel bestimmt werden:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad \text{Formel 27}$$

Hierfür ist es notwendig, dass (nahezu) monochromatisches Röntgenlicht mit definierter Wellenlänge zum Einsatz kommt. In der Praxis kommt in den Röntgengeräten dafür die charakteristische Strahlung eines inneratomaren Elektronenübergangs, etwa der  $K_\alpha$  Übergang des Kupfers, zum Einsatz, während die kontinuierliche Bremsstrahlung herausgefiltert wird. Die Methode, Polykristalle durch Messen des Winkels  $2\theta$  zwischen ein- und ausfallender, monochromatischer Röntgenstrahlung zu untersuchen, wird als Debye-Scherrer-Methode bezeichnet.

Ein Beugungsbild enthält mehr als einen Peak, da in einem räumlich aufgebauten Kristall mehrere regelmäßige Abstände der Atome zueinander existieren, abhängig davon, welche Richtung des Kristalls betrachtet wird. Diese Peaks werden im Diffraktogramm mit den Miller-Indizes der originären Kristallrichtung bezeichnet. Ihre relative Intensität kann stark variieren und abhängig von der Kristallstruktur für manche Miller-Indizes sogar Null sein.

Ein Diffraktogramm einer Probe mit Nanokristallen zeigt eine typische Verbreiterung der Reflexe. Sie tritt auf, wenn unvollständige Interferenzen bei Winkeln dicht neben den Glanzwinkeln auftreten. Diese werden dadurch hervorgerufen, dass Gitterebenen (zum Beispiel am Rand von Kristalliten oder an Korngrenzen) nicht den gleichen Abstand zueinander haben wie im Volumen des Kristalls [79]. Je kleiner die Kristallite werden, desto mehr relativen Anteil haben die Beiträge der Randbereiche, sodass die Halbwertsbreite der Peaks steigt.

Der Effekt der Peakverbreiterung durch den Einfluss der Kristallgröße kann genutzt werden, um die Kristallgröße  $L$  aus der Halbwertsbreite (FWHM)  $\Delta B$  eines Peaks zu bestimmen. Hierzu wird in der Regel die Scherrer-Formel (Formel 28) herangezogen oder am Computer eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Für letztere werden in einem Software Paket, zum Beispiel MAUD, das gemessene Diffraktogramm und eine Referenzdatei, die Informationen über Gitterkonstanten und -struktur sowie Kristallklassen enthält, geladen. Dann berechnet

die Software die optimale Anpassung eines berechneten Diffraktogramms an die Messdaten durch Minimierung der Fehlerquadratsummen.

Scherrer-Formel:

$$L = \frac{K_S \lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad \text{Formel 28}$$

Hierbei ist  $K_S$  die Scherrer-Konstante, die die Kristallitform berücksichtigt,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $B$  die Halbwertsbreite und  $\theta$  der Einfallswinkel. Ein breiterer Überblick und ein tiefer gehendes Verständnis über die Röntgenbeugung kann bei Fultz und Howe [80] gefunden werden.

Für die Analyse durch Röntgendiffraktometrie wird Nanopartikelpulver in einen Pulverprobenpräparator gefüllt und mit einem Stempel angedrückt, sodass eine bündige und plane Pulveroberfläche entsteht, an welcher die Untersuchung vorgenommen wird. Die Diffraktogramme wurden in der Regel im Bereich von 20 bis 80° ( $2\theta$ ) aufgenommen, die Winkelauflösung betrug 0,05°, die Integrationszeit pro Messpunkt 200 s. Das Gerät nutzt dazu ein Detektorarray, um die Messzeit zu verringern. Es wurde eine Mittelung über drei Messungen über den Messbereich vorgenommen.

## 6.2 Gasadsorption (BET)

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvermaterialien kann die Gasadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) benutzt werden. Hierzu wird eine Pulverprobe gewogen, ausgeheizt und dann im Gasadsorptionsgerät evakuiert und auf die Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Anschließend wird kontrolliert Stickstoff in den Rezipienten dosiert, wovon in Abhängigkeit von der Pulveroberfläche ein bestimmter Teil adsorbiert wird. Mit der BET-Gleichung

$$\frac{p/p_0}{V_a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} \frac{C - 1}{C} \frac{p}{p_0} \quad \text{Formel 29}$$

kann die in einer Monolage adsorbierte Gasmenge  $V_a$  berechnet werden. Dabei ist  $p$  der Druck in dem Rezipienten,  $p_0$  der äußere Luftdruck,  $V_m$  steht für die Gasmenge in einer Monolage Adsorbat (Stickstoff). Der Wert  $C$  wird aus der Steigung  $s$  und dem Ordinatenabschnitt  $i$  der Kurve aus Formel 29 berechnet, es gilt  $C = \frac{s}{i+1}$ . Die BET-Gleichung hat ihre Gültigkeit in einem Relativdruckbereich von  $p/p_0$  zwischen 0,05 und 0,3.

Die spezifische Oberfläche  $O_{sp}$  kann dann aus der in einer Monolage adsorbierten Gasmenge  $V_m$ , der Avogadrozahl  $N_A$  und dem Platzbedarf  $a_m$  eines Stickstoffmoleküls berechnet werden:

$$O_{sp} = V_m N_A a_m \quad \text{Formel 30}$$

Aus der spezifischen Oberfläche kann dann unter der Annahme sphärischer, monodisperser Partikel der Partikeldurchmesser  $d_p$  bei Kenntnis der Dichte des untersuchten Materials  $\rho$  bestimmt werden, es gilt:

$$d_p[\text{nm}] = \frac{6000}{\rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] o_{\text{sp}} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right]}$$

Formel 31

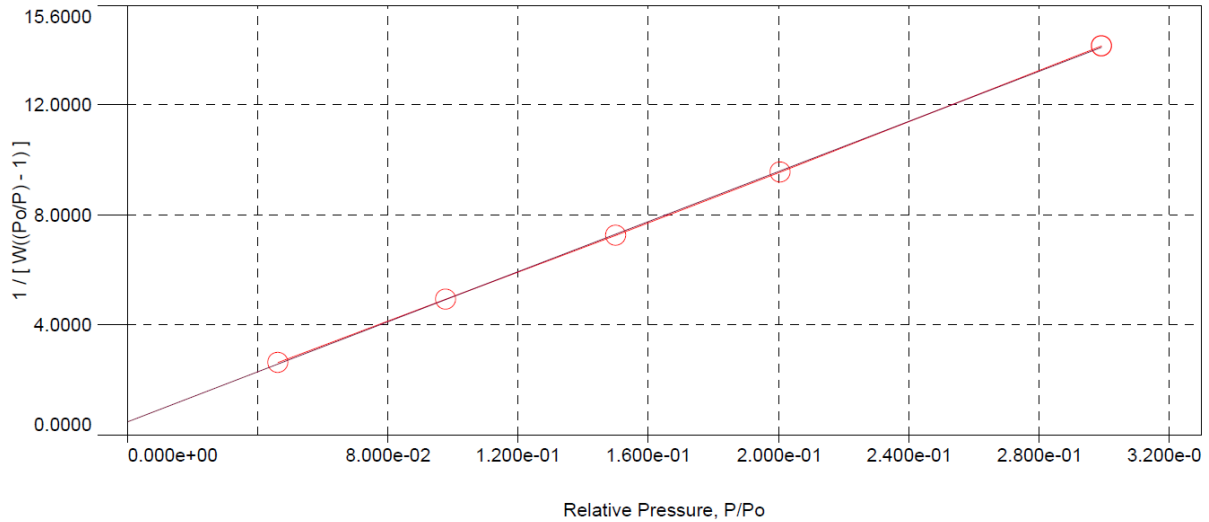


Abbildung 21: BET-Plot einer Silizium-Nanopartikelprobe.

Für die BET-Analyse wurden die Proben abgefüllt, gewogen und über Nacht bei 150°C im Vakuum ausgeheizt, um eventuelle Reste von Feuchtigkeit oder anderen Adsorbaten zu entfernen. Die Messung selber wurde im Grobvakuum bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs (77,3 K) durchgeführt. Nachdem ein Messpunkt angefahren ist, wird 4 min gewartet, bis die Probe ins Gleichgewicht kommt, bevor die Messung aufgenommen wird. Die Einwaage des zu messenden Pulvers beträgt typischerweise 0,05–0,1 g.

### 6.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (FTIR) nutzt die Interaktion von Infrarotstrahlung mit den Vibrationen von Molekülen, um die Zusammensetzung einer Probe und den Aufbau von Molekülen zu untersuchen. Dabei wird die Probe mit Infrarotlicht angeregt und das Infrarotspektrum in Transmission oder in diffuser Reflexion detektiert. Dazu kommen ein Michelson-Interferometer und ein Strahlungsdetektor zum Einsatz. Das Interferogramm wird hinterher einer Fourieranalyse unterzogen und die Daten werden in den Frequenzraum transformiert. Dadurch kann das Instrument den gesamten untersuchten Wellenzahlenbereich simultan erfassen. Aus dem Intensitätsverlauf des Vibrationsspektrums in Abhängigkeit von der Wellenzahl können Molekülschwingungen gemessen und an Hand von Referenzdaten identifiziert werden.

Die Infrarotspektroskopie ist auch geeignet, um Oberflächen von Nanopartikeln auf Kontaminationen oder den Erfolg von gezielten Oberflächenmodifikationen zu untersuchen. Weitere Ausführungen zur Infrarotspektroskopie können zum Beispiel bei Leng [79] gefunden werden.

### 6.4 Verarbeitung – Spark-Plasma-<sup>26</sup>Sintern (Stromsintern)

Sintern ist eine Methode, ein feinkörniges Pulvermaterial unter Anwendung von hohen Temperaturen und/oder Druck in ein stabiles Volumenmaterial zu überführen. Das Verfahren ist seit mehreren Tausend Jahren zum Beispiel zur Herstellung von Ziegelsteinen und Porzellan bekannt.

Die hier verwendete Form dieses Verfahrens ist ein stromaktivierter und druckunterstützter Prozess, bei dem ein Strom durch die Probe geleitet und die Freisetzung von Wärme durch den Ohm'schen Widerstand der Probe ausgenutzt wird. Die Probe wird bei diesem als Spark-Plasma Sintern (SPS) oder Current-Activated Pressure-Assited Densification (CAPAD) genannten Prozess durch einen gepulsten Gleichstrom von innen heraus innerhalb kurzer Zeit erhitzt und verdichtet und dadurch die einzelnen Partikel des Pulvermaterials miteinander versinert.

Gegenüber dem drucklosem Sintern oder dem Heißpressen hat das Stromsintern den Vorteil kürzerer Prozesszeiten, geringerer Endtemperaturen und in vielen Fällen höherer Enddichte des Produkts. Dazu kommt, dass die kurzen Prozesszeiten und geringeren Endtemperaturen zu einem geringeren Kornwachstum führen als beim Heißpressen. Es ist somit möglich, über das Stromsintern Festkörper unter weitgehender Beibehaltung der Nanostruktur des Ausgangsmaterials zu erzeugen. Weitere Details und Anwendungsbeispiele über die Methode

---

<sup>26</sup> Für die Methode des Stromsinterns sind unterschiedliche Begriffe im wissenschaftlich-technischen Sprachgebrauch. Der Begriff Spark-Plasma-Sintern wird dahingehend kritisiert, als dass im Verfahren bisher keine Beweise für eine Beteiligung von „Sparks“ oder „Plasma“ vorgelegt werden konnten. Es wurden daher Begriffe wie current-activated pressure-assisted densification „CAPAD“ vorgeschlagen, um keine „Verwirrung“ aufkommen zu lassen. Letzten Endes bezeichnen diese Begriffe das gleiche Verfahren, ggf. mit geringen Abweichungen die auf konstruktive oder verfahrenstechnische Details der verwendeten Anlagen zurückzuführen sind.

Spark-Plasma Sintern können einem Übersichtsartikel von Munir et al. [81] entnommen werden.

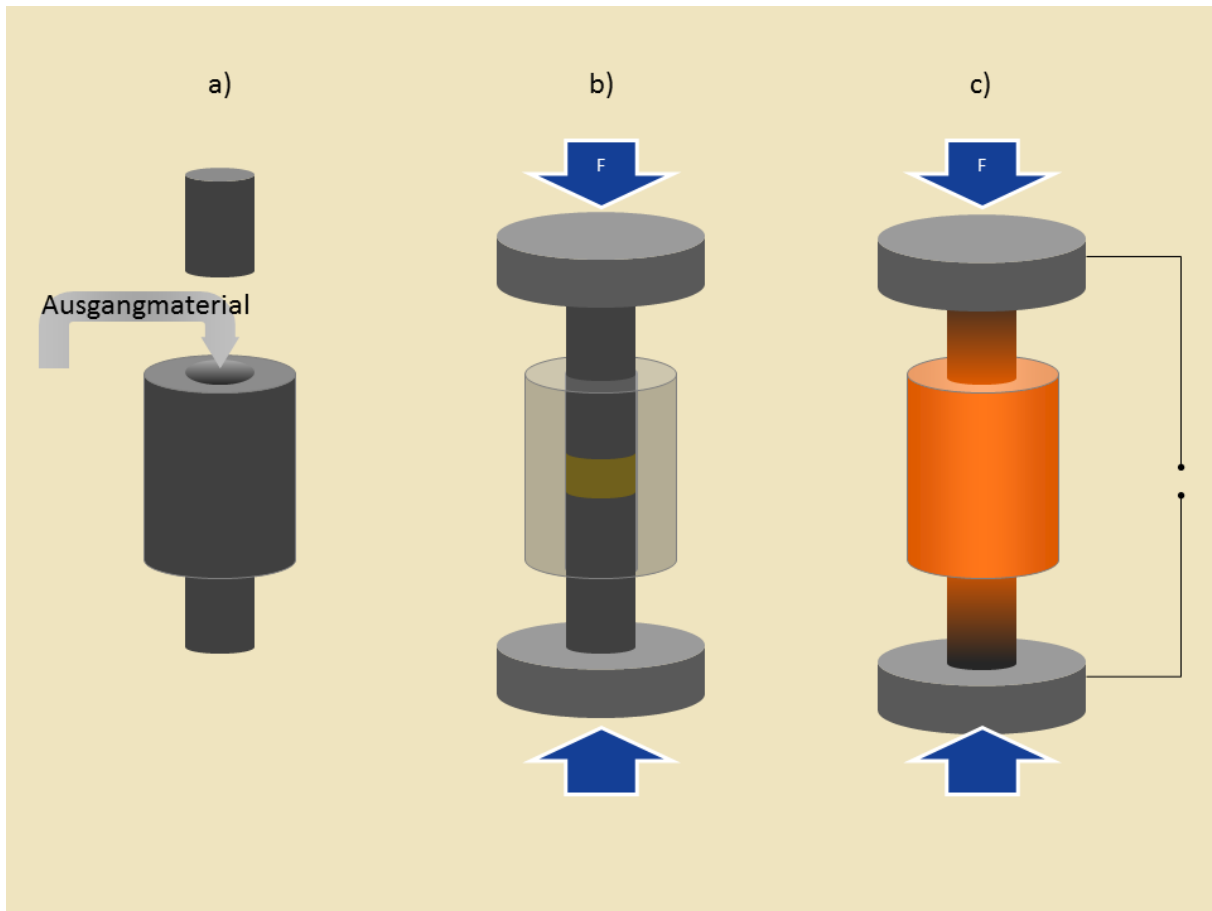


Abbildung 22: Stromsintern. a) Graphittiegel mit Stempeln b) Gefüllter Tiegel, Druck über die Stempel auf das zu sinternde Material c) Erhitzung des Tiegels über Stromheizung.

## 6.5 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) werden Elektronen auf Energien von typischerweise 100–300 keV beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird über elektrostatische und magnetische Linen gebündelt und fokussiert oder parallelisiert auf eine dünne Probe gerichtet, zum Beispiel ein Nanopartikelpulver auf einem dünnen Netz aus Kupfer und Graphit. Die Elektronen interagieren mit der Probe und werden ortonau aufgelöst und energie- beziehungsweise phasenaufgelöst detektiert. Obgleich die Primäraufgabe des TEM die Bildgebung auf der Mikro- und Nanoskala ist, erlauben zahlreiche Erweiterungen wie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) oder Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), mit dem Instrument das Vorkommen und die Verteilung von Elementen auf der Nanoskala zu bestimmen. Weiterführende Literatur zur Transmissionselektronenmikroskopie kann ebenfalls bei Fultz und Howe [80] gefunden werden. Die Untersuchungen im TEM finden im Ultrahochvakuum statt. Energiegefilterte Elektronenmikroskopie (EF-TEM) ist eine Methode, die Elektronenmikroskopie für chemische Analysen an der Probe einzusetzen. Dabei wird ausgenutzt, dass ein Teil der hochenergetischen Elektronen durch inelastische Streuprozesse einen für eine bestimmte Verbindung charakteristischen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren. Werden



über einen energetischen Filter nur diese Elektronen zur Bildgebung genutzt, so kann die räumliche Verteilung von Elementen innerhalb einer Verbindung abgebildet und dargestellt werden. Charakteristische Energieverluste können beispielsweise Plasmonenanregungen oder Ionisationsvorgänge an der Probe sein.

## 6.6 Raster-Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine Technik zur Bildgebung auf der Mikro- und Nanometerskala. Die Probe wird dabei von einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert, die Bildgebung kommt dann durch eine zeitliche Auflösung und Korrelation von Elektronenstrahlposition auf der Probe und (in den meisten Fällen) der Detektion der rückgestreuten Elektronen zu Stande. Die Beschleunigungsspannung liegt in der Regel bei 1–30 kV und damit unter derjenigen, die im TEM genutzt werden. Ähnlich wie das TEM ist das REM mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie oder Augerelektronenanalyse ausrüstbar, was neben der Oberflächencharakterisierung auch eine chemische Analyse erlaubt. Auch Material- oder Dichtekontraste sind im REM begrenzt detektierbar. Für das REM reicht im Unterschied zum TEM ein Hochvakuum aus. Zum Vertiefen und weiterlesen sei an dieser Stelle auf die gängige Literatur, zum Beispiel von Kursheed [82] verwiesen.

## 6.7 Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten

Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit werden simultan mit einem ZEM-3 von Ulvac Technologies gemessen. Dazu werden Quader mit Abmessungen von ca.  $10 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$  aus den gesinterten Pellets durch Sägen und Schleifen herausgearbeitet. Die Quader werden zwischen zwei Elektroden aus Platin eingeklemmt und zwei Typ-C-Thermoelemente werden an die Quader angepresst (siehe Abbildung 23). Die Apparatur erlaubt Messungen zwischen Zimmertemperatur und  $1000^\circ\text{C}$  in Schutzgasatmosphäre. Die elektrische Leitfähigkeit wird in Vierpunktgeometrie durchgeführt. Dazu wird ein Strom  $I$  mittels der Platinelektroden aufgebracht und die Spannung  $U$  über die Thermoelemente gemessen. Es gilt für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{I l}{U A} \quad \text{Formel 32}$$

Dabei ist  $l$  der Abstand der Thermoelemente und  $A$  die Querschnittsfläche der Quader.

Der Seebeck-Koeffizient wird temperaturabhängig gemessen, indem bei einer bestimmten Temperatur des Messofens zusätzlich ein Temperaturgradient auf die Probe aufgebracht wird. Für jede Temperatur werden drei verschiedene Temperaturdifferenzen über der Probe aufgebracht und jeweils die Thermospannung gemessen. Aus der Auftragung der Seebeck-Spannung  $U_S$  gegen die Temperaturdifferenz wird der Seebeck-Koeffizient aus der Steigung (lineare Anpassung) gemäß

$$S = \frac{dU_S}{d\Delta T} + S_{TE}$$

Formel 33

berechnet. Dabei ist  $S_{TE}$  der Seebeck-Koeffizient der Thermoelemente, welcher bekannt ist und während der Messung automatisch berücksichtigt wird [83].

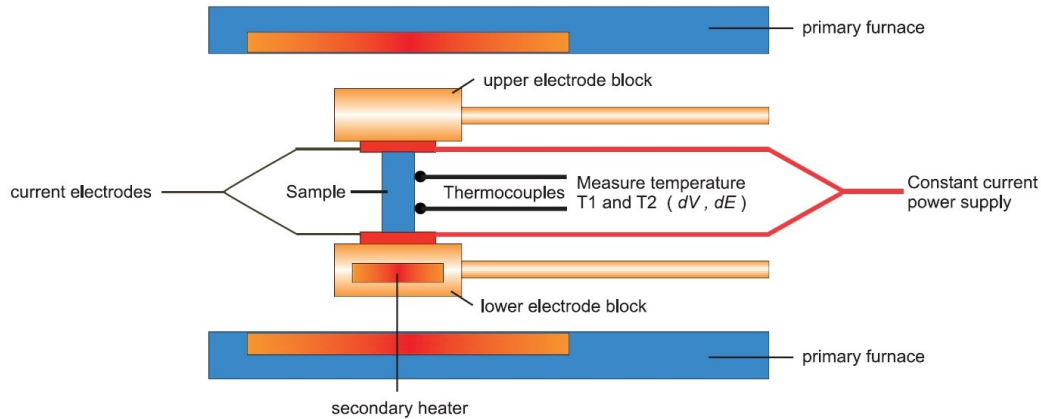


Abbildung 23: Aufbau ZEM-3<sup>27</sup>. Quelle: www.Linseis.com

## 6.8 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Die Flash-Methode ist eine Methode zur Bestimmung von Temperaturleitfähigkeit, thermischer Leitfähigkeit und Wärmekapazität eines Festkörpers. Zuerst wurde diese Methode von Parker et al. vorgestellt [84]. Dabei wird eine planparallele und mit Graphit geschwärmte Probe in einem Ofen auf eine definierte Temperatur erhitzt und thermisch stabilisiert. Ein intensiver Blitz- oder Laserpuls erhitzt die Probenoberfläche auf kurzer Zeitskala. Die zusätzliche Wärmeenergie wird durch die Probe geleitet und der Anstieg der Temperatur wird auf der Rückseite der Probe detektiert, in der Regel durch einen Strahlungsdetektor. Zur Auswertung der Messung wird das Detektorsignal über die Zeit aufgetragen. Aus der Zeit, in der das Detektorsignal auf sein Maximum ansteigt und aus seiner Maximalhöhe können Temperaturleitfähigkeit und Wärmekapazität bestimmt werden.

Für die Berechnung der Wärmekapazität  $c_p$  werden dazu zwei Messungen durchgeführt: Eine mit einer Referenzsubstanz mit bekannter Wärmekapazität und eine mit der Probe. Dabei gilt generell:

$$T_{\infty} = \frac{V Q_L d_{\text{Blende}}^2}{\rho D c_p}$$

Formel 34

Dabei steht  $T_{\infty}$  für den Maximalanstieg des Detektorsignals,  $V$  für den Verstärkungsfaktor des Detektors,  $Q_L$  für die eingestrahelte Laserenergie,  $d_{\text{Blende}}^2$  für den Durchmesser einer Blende auf der Probe, die die Fläche für das zu absorbierende Laserlicht definiert,  $\rho$  für die Dichte der Probe,  $D$  für die Dicke und  $c_p$  für die Wärmekapazität. Aus der Messung eines Referenzmaterials mit bekannter Wärmekapazität und der Annahme, dass  $V$ ,  $Q_L$ ,  $d$ , bei Referenz-

<sup>27</sup> Die Abbildung zeigt das baugleiche Linseis LSR3.

renz- und Probenmessung gleich bleiben, lassen sich zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten lösen und daraus die Wärmekapazität der Probe ermitteln.

Für die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  wird die Zeit zwischen Laserpuls und dem Zeitpunkt gemessen, bis zu dem das Detektorsignal die halbe Höhe seines maximalen Anstiegs erreicht hat, es gilt  $\alpha = \frac{1,38 D^2}{\pi^2 t_{1/2}}$ . Die Größe  $t_{1/2}$  steht dabei für die Zeit, die vergeht, bis die Probenrückseite die Hälfte des maximalen Temperaturanstiegs erreicht hat.

## 6.9 Dynamische Differenzkalorimetrie

In der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) wird die Differenz zweier Wärmeströme gemessen, um kalorimetrische Effekte wie Kristallisations- oder Schmelzenthalpien, Phasenumwandlungen in oder die spezifische Wärmekapazität von Materialien zu bestimmen. Dazu werden zwei Tiegel aus geeignetem Material mit konstanter Heizrate in einem Ofen aufgeheizt. Am Boden der Tiegel ist jeweils ein Thermoelement angebracht, welches die Temperatur am Tiegelboden misst. Einer der Tiegel bleibt dabei stets leer und dient als Referenz. Die beiden Temperaturen unterscheiden sich bei der Messung voneinander, da zum einen die thermischen Massen der Tiegel mit und ohne Probe variieren, zum anderen kalorimetrische Effekte in der Probe (Wärme-)Energie verbrauchen oder freisetzen. Die DSC wird in dieser Arbeit genutzt, um die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der hergestellten Materialien zu bestimmen. Hierzu werden drei Messungen durchgeführt: Die erste ist die so genannte Basislinienmessung, bei der zwei Tiegel gleicher Art ohne Probe vermessen werden, um die unterschiedlichen thermischen Massen ( $c_p m$ ), die aus den leicht unterschiedlich Massen  $m$  der Tiegel resultieren, zu bestimmen. Die zweite ist eine Messung, in der eine Substanz mit bekanntem  $c_p$  vermessen wird, um eine Referenzmessung zu erhalten, die dritte Messung vermisst dann die eigentliche Probe. Zur Berechnung der Wärmekapazität  $c_p$  wird der folgende Zusammenhang zwischen derselben und der Signaldifferenz  $DSC$ , Probenmasse  $m$ , Heizgeschwindigkeit  $dT/dt$  und der Empfindlichkeit verwendet:

$$c_p(T) = \frac{DSC_{\text{Probe}} - DSC_{\text{Basislinie}}}{m \frac{dT}{dt} \text{ Empfindlichkeit}} \quad \text{Formel 35}$$

Die Messung mit einer Referenzsubstanz (Saphir) dient zur Kalibrierung der Empfindlichkeit des Messinstruments – ein numerischer Wert, der aus der Referenzmessung errechnet wird. Die Wärmekapazität der unbekannten Probe wird dann aus deren Messkurve, Masse, Heizgeschwindigkeit, der Empfindlichkeit und den DSC-Signalen (der Spannungsdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel) berechnet. Die Messungen wurden mit einer STA449F1 der Firma Netzsch Gerätebau durchgeführt. Die Genauigkeit des verwendeten Instruments für die  $c_p$ -Bestimmung ist mit  $\pm 2,5\%$  des Messwerts angegeben [85].

## 7 Nanopartikelsynthese

### 7.1 Prozessbeschreibung

#### 7.1.1 Plasma ohne Prekursor

Für die Synthese der Nanopartikel wird ein Mikrowellen-angeregtes Argon-Wasserstoff-Plasma im Niederdruckbereich zwischen 10 bis 200 mbar Absolutdruck verwendet. Die genannten Gase werden als Plasmagase dem Reaktor über Massenflussregler und ein Düsen-system zugeführt, siehe Kapitel 5.1.

Zur Zündung der Plasmaentladung wird der Reaktor evakuiert und die Plasmagase in den Reaktor eingeleitet. Der Druck im Reaktor wird auf ca. 20 bis 30 mbar eingeregelt und die Mikrowelle mit ca. 1500 W wird über das Magnetron eingeschaltet. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Plasma am richtigen Ort, in der Mitte des inneren Quarzglasrohres, zündet. Die korrekte Lage des Plasmas ist leicht über visuelle Kontrolle festzustellen. Das Plasma ist nach erfolgter, korrekter Zündung mit bläulicher bis purpurner Färbung begrenzt auf das innere Quarzglasrohr in der Mitte der Plasmaquelle wenige Millimeter über dem oberen Düsenende lokalisiert. Nach korrekter Zündung ist am Abgaskrümmer (vgl. Abbildung 14) ein schneller Temperaturanstieg auf in der Regel deutlich über 100°C zu verzeichnen. Nach der Zündung des Plasmas kann der gewünschte Prozessdruck eingestellt werden, dabei wird die Mikrowellenleistung angepasst, um das Plasma stabil zu halten. Eine zu geringe Mikrowellenleistung führt zu Instabilitäten im Plasma und führt im Extremfall zum Ende der Gasentladung. Als Folge ist mit einer unvollständigen Pyrolyse beim Betrieb mit den Prekursoren zu rechnen.

Die Temperatur am Abgaskrümmer variiert mit dem Druck, der eingestellten Mikrowellenleistung und den Massenströmen von Trägergasen und Prekursoren. Durch die zusätzliche Aufheizung des Gases durch die Partikel mit ihrer im Vergleich zum Gas deutlich höheren Wärmekapazität steigt die Temperatur an, nachdem der Prekursorstrom aktiviert wird. Die Temperatur sinkt mit steigender Produktionsdauer aufgrund der isolierenden Wirkung der Partikel, welche sich auf Grund von Thermophorese mit der Zeit an der Rohrrinnenseite ablagern. Ein Ausbleiben des Temperaturanstiegs am Krümmer nach Zünden des Plasmas ist ein Anzeichen dafür, dass das Plasma nicht korrekt gezündet hat. Mögliche Ursachen dafür sind eine zu geringe Mikrowellenleistung für den eingestellten Druck oder – durch falsche Abstimmung der Antenne – eine Zündung des Plasmas zwischen den Quarzglasrohren. In diesem Fall findet keine oder nur eine stark reduzierte Umsetzung des Prekursors zu Partikeln statt.



Abbildung 24: Plasmareaktor im Synthesebetrieb mit Prekursor. Weiß-bläulich im unteren Bildbereich ist das Plasma zu sehen, das im Inneren des Quarzglasrohres befindet. Daraus erstreckt sich der hier gelbe bis rote Partikelstrahl zum oberen Rand des Bildes.

### 7.1.2 Plasma mit Prekursor

Bei Einleitung der Prekursorgase ins Plasma setzt deren Zersetzung und damit die Partikelbildung ein. Die Partikelbildung ist ab einem Druck von ca. 70 mbar mit dem Auge beobachtbar: Es bildet sich ein eng begrenzter Strahl heißer, leuchtender Partikel in der Mittelachse des Reaktors stromabwärts der Düse, dessen Ausdehnung je nach Bedingungen einige Dezimeter entlang der zentralen Reaktorachse und einige Zentimeter im Durchmesser beträgt. Diese Rot- bis Gelbglut der im Plasma aufgeheizten Partikel ist in der Regel sehr gut sichtbar. Er führt darüber hinaus zu einem Temperaturanstieg am Abgaskrümmen um bis zu 150°C auf bis zu 250°C.

Die Synthese von Silizium-, Germanium- und Silizium-Germanium-Nanopartikeln wird über die Plasmapyrolyse der Prekursor-Gase Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ), Monogerman ( $\text{GeH}_4$ ) und deren Mischungen initiiert. Die Partikelbildung wurde bereits in Kapitel 2.2 im Detail beschrieben. Durch Energieübertrag aus dem Plasma über Stoßprozesse mit Elektronen und schweren Teilchen<sup>28</sup> erfolgt die Zersetzung der Prekursoren. Es bildet sich ein übersättigter Dampf aus Silizium- bzw. Germanium-Atomen. Dieser Dampf kondensiert zu Clustern, welche über Oberflächenwachstum beziehungsweise durch Koagulation und Koaleszenz zu Partikeln heranwachsen. Ein kontinuierlicher Nachschub an Prekursorgasen sorgt für eine Aufrechterhaltung der Übersättigung des Dampfes und somit für eine kontinuierliche Partikelbildung. Die

---

<sup>28</sup> Dies sind im Sinne der Plasmaphysik alle Atome, Moleküle und Ionen.

Partikelbildung von der Pyrolyse bis zu den fertigen Partikeln erfolgt im Plasma und weiter stromabwärts.

Zur Dotierung der Partikel werden die Prekursoren Diboran ( $B_2H_6$ ) beziehungsweise Phosphin ( $PH_3$ ) der Gasmischung hinzugefügt. Diese werden simultan mit den Prekursoren Silan beziehungsweise German pyrolisiert, zu Dampf zersetzt und in die Nanopartikel eingebaut. Die mit dem vorhandenen Aufbau mögliche Dotierstoffkonzentration liegt zwischen  $1 \times 10^{19}$  und  $2,5 \times 10^{21}$  Dotierstoffatome pro  $cm^3$  Bulk-Silizium. Dotiertes Germanium wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Der steile Temperaturgradient beim Verlassen der Plasmazone sorgt dafür, dass die Partikeltemperatur innerhalb kurzer Zeit unter den Schmelzpunkt fällt und das Partikelwachstum eingefroren wird. Dieser Vorgang wird als Quenchen bezeichnet. Durch dieses Quenchen wachsen die Partikel in sphärischer Form heran (siehe hierzu Kapitel 9.1.5).

Die hohen Temperaturen während der Plasmasynthese sowie Annealing-Effekte (siehe Kapitel 2.4.1.4) sorgen dafür, dass die Partikel überwiegend als Einkristalle vorliegen.

## 7.2 Prozesssteuerung

Der Plasmaprozess bietet neben der Möglichkeit, Pyrolyseprozesse unter Sauerstoffausschluss durchzuführen, die Möglichkeit, Nanopartikel für verschiedenste Anwendungen maßzuschneidern. Hierzu gehören als die wichtigsten Eigenschaften die chemische Zusammensetzung und die mittlere Partikelgröße.

### 7.2.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Nanopartikel erfolgt über die gezielte Mischung verschiedener Prekursor gases vor dem Einleiten in den Syntheseprozess. Die eingeleiteten Gase werden zusammen zersetzt, bilden eine gemischte Dampfphase, aus der Partikel kondensieren, in denen die Elemente aus den Prekursoren enthalten sind. Zum einen ist die Dotierung Silizium-basierter Materialien mit Bor oder Phosphor eine typische Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Hierfür werden die Prekursoren Diboran ( $B_2H_6$ ) oder Phosphin ( $PH_3$ ) zusätzlich zum Silan der Pyrolyse zugeführt und das Bor, respektive der Phosphor in die Partikel eingebaut. Eine zweite Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Partikel ist die Legierung von Silizium mit Germanium. Hierzu wird German zusätzlich zum Silan der Pyrolyse zugeführt und das Germanium wird in die Partikel eingebaut.

Für die Steuerung der chemischen Zusammensetzung bieten sich zwei Varianten an:

- 1) Es können Gasmischungen vorgemischt vom Hersteller bezogen und dem Prozess zugeführt werden. Die chemische Zusammensetzung ist hierbei durch die jeweilige Gasmischung festgelegt. Diese Variante bietet sich an, um häufig nachgefragte Spezifikationen mit wenig Aufwand in gleichbleibender Zusammensetzung zu synthetisieren.
- 2) Mehrere einzelne Prekursoren können über das Zufuhr- und Dosiersystem mit Hilfe von Massenflussreglern vor der Pyrolyse präzise gemischt werden. Dies ermöglicht es, in den nachgeschalteten Anwendungen gezielte Parameterreihen zu untersuchen.

Eine weitere Variable der chemischen Zusammensetzung ist die in der Regel unerwünschte Verunreinigung der Nanopartikel mit Sauerstoff. Kommt dieser mit den Nanopartikeln in Kontakt, so geht er eine chemische Verbindung mit den Oberflächenatomen des Partikels ein. Es gilt daher, während des Prozesses den Sauerstoffanteil im Gasgemisch niedrig zu halten.

Sauerstoff kann im Prozess zwei Quellen haben: Zum einen enthalten die eingesetzten Gase (speziell Argon) Spuren an Sauerstoff, sodass hier eine permanente Quelle dieser Verunreinigung existiert. Zum zweiten kann über Lecks im Reaktor Luftsauerstoff von außen in den Reaktor eindringen. Der Einfluss von Lecks ist also vor der Synthese auf ein Minimum zu begrenzen.

### 7.2.2 Die mittlere Partikelgröße

Die mittlere Partikelgröße ist neben der chemischen Zusammensetzung der wichtigste Parameter, den es bei Synthese der Nanopartikel zu steuern gilt. Er hat Einfluss auf Eigenschaften wie die spezifische Oberfläche, die die Partikel empfindlicher oder unempfindlicher gegen Oxidation macht sowie auf die Partikelgröße nach dem Sinterprozess, welche präzise eingestellt werden muss, um die Transporteigenschaften für Elektronen oder Phononen zu definieren. Außerdem treten zum Beispiel optische Eigenschaften wie Quanteneinschluss nur bei sehr kleinen Partikelgrößen im Bereich weniger Nanometer auf.

Die Methode der Wahl zur Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers  $d$  erfolgt in aller Regel über die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (SSA) mittels Gasadsorption nach BET [86]. Daraus erfolgt die Berechnung des mittleren Partikeldurchmessers über die Formel  $SSA = \frac{6000}{\rho d}$ , wobei  $\rho$  die Dichte des Volumenmaterials bezeichnet.

Die Einstellung der Partikelgröße ist für viele Anwendungen ein Schlüsselparame-ter, die Fähigkeit dazu ist entsprechend eine zentrale Forderung an einen Syntheseprozess. Hierfür gilt es, die relevanten Prozessgrößen zu bestimmen und ihre Auswirkung zu bewerten.

## 7.3 Einstellbare Prozessparameter

Die mittlere Größe der Partikel aus dem beschriebenen Mikrowellen-Plasmaprozess lässt sich über die Wahl der Syntheseparameter zwischen etwa 5 und 50 nm einstellen (siehe hierzu auch Abbildung 25). Die direkt beeinflussbaren Parameter sind:

- 1) Der Reaktordruck während der Synthese
- 2) Die Gasmassenströme<sup>29</sup> (Prekursor-, Träger- und Schleiergasstrom)
- 3) Die daraus resultierende Konzentration des Prekursors
- 4) Die Zugabe von Dotierstoff-Prekursoren
- 5) Die Leistung der Mikrowellenstrahlung zur Energieversorgung des Plasmas

---

<sup>29</sup> Die Verwendung von Volumenströmen ist bei der Arbeit mit komprimierten Gasen nicht zielführend, da die tatsächliche Gasmenge (Gasmasse) von Druck und Temperatur abhängt. In der Fluidodynamik ist daher der Begriff Massenstrom gängig, der unabhängig von den tatsächlich vorliegenden Bedingungen angibt, welche dem Gasvolumen bei 0°C und 1013 mbar entsprechende Masse eines Gases fließt, beziehungsweise verwendet wird. Typische Einheiten des Massenflusses sind [sccm] (Standard Kubikzentimeter pro Minute) und [slm] (Standardliter pro Minute).

### 7.3.1 Reaktordruck

Die beste Möglichkeit der Einflussnahme auf die Partikelgröße ist die Einstellung des Drucks im Reaktor während der Synthese, siehe auch Kapitel 2.3. Typische Werte für diese Größe liegen zwischen 20 und 200 mbar, wobei ein höherer Druck für eine erhöhte Kollisionsfrequenz der Cluster und Partikel im Plasma sorgt und somit das Wachstum der Partikel fördert. Dieser Trend ist sehr gut in Abbildung 25 zu erkennen. In der Abbildung ist außerdem das Fehlen von Messwerten im Bereich zwischen 125 und 200 mbar Reaktordruck zu sehen: Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Plasma in diesem Druckbereich dazu neigt, instabil zu werden, was keine reproduzierbare Synthese über einen längeren Zeitraum ermöglicht.

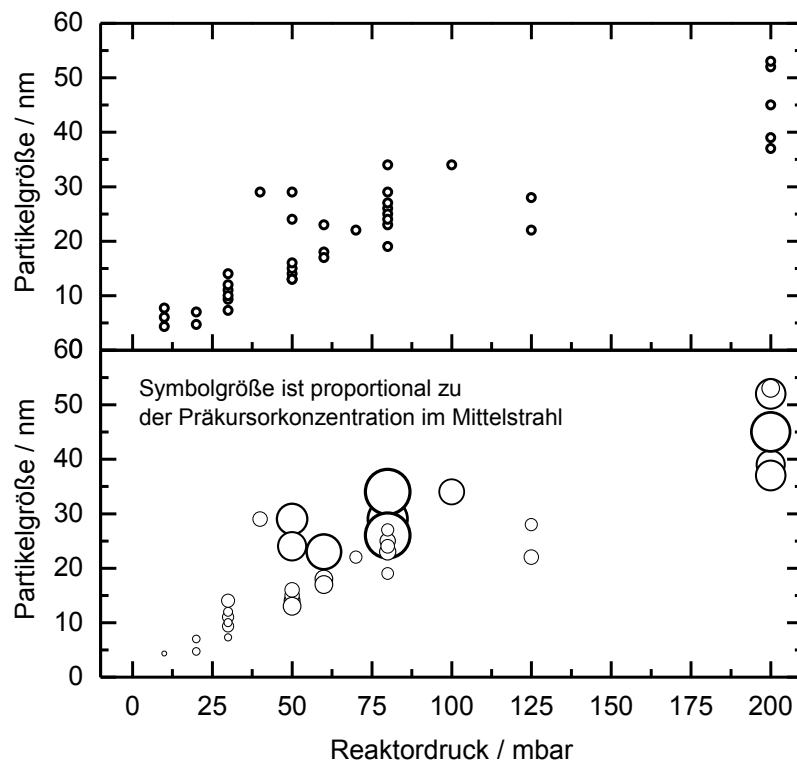


Abbildung 25: Mittlerer Partikeldurchmesser gegen Reaktordruck. Im oberen Bild ist zwar eine stark positive Korrelation zu erkennen, jedoch streuen die Messwerte bei gegebenem Reaktordruck. Im unteren Grafen entspricht der Symboldurchmesser der Prekursorkonzentration im Düsenstrahl. Die minimale Prekursorkonzentration im Düsenstrahl in der unteren Abbildung beträgt ca. 56 ppm bei einem Experiment bei 10 mbar, die höchste Prekursorkonzentration beträgt ca. 527 ppm bei einer Synthese bei 80 mbar.

Die Messwerte in Abbildung 25 zeigen bei nominell gleichem Reaktordruck eine Streuung des Partikeldurchmessers um bis zu 16 nm. Dies ist zu einem kleinen Teil auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Partikelgröße zurückzuführen, etwa durch Verunreinigungen im Gasadsorptionsmessgerät, sowie darauf, dass die Mehrheit zwar mittels Gasadsorption nach BET, einige der Messwerte allerdings mittels Röntgenbeugung und Rietveld-Verfeinerung bestimmt wurden. Die Ergebnisse dieser Messmethoden weichen bei gleicher Partikelcharge in der Regel um wenige Nanometer voneinander ab.

Der Hauptgrund ist allerdings sicher nicht in der Wahl der Messtechnik zu suchen, sondern im Einfluss anderer Prozessparameter während der Synthese auf die mittlere Partikelgröße.



Die Analyse der Prozessparameter bei gleichem Reaktordruck zeigt, dass die Prekursor-konzentration im Düsenstrahl (nach dem Reaktordruck) der Ausschlag gebende Parameter auf die Partikelgröße ist (siehe auch Kapitel 2.3). Mit Ausnahme der Messwerte bei 200 mbar ist hier deutlich der Trend zu erkennen, dass eine Erhöhung der Prekursorkonzentration zu einem Anstieg der Partikelgröße führt. Dies ist auf die Erhöhung der Kollisionsfrequenz der Cluster und Partikel zurückzuführen, was zu einer höheren Wachstumsrate und somit zu größeren Partikeln führt.

### 7.3.2 Gasmassenströme

Für die Gasversorgung stehen acht Massenflussregler zur Verfügung, über die die Wirbelgasströme, Trägergasströme und Prekursorströme geregelt werden. Zusätzlich kann über eine Regelstrecke Stickstoff zur Druckregelung hinzugefügt werden. Die Belegung der Kanäle, die Eintrittsorte und die typischen Massenflüsse können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle 7: Syntheseprozess: Typische Massenströme nach Kanälen und Einlassort.

Kanal	Eintritt	Gas	Zweck	Möglicher Massenstrom / slm	Typischer Massenstrom / slm
1	Düse Mitte	Wasserstoff	Träger-/Plasmagas	0,1–10	0,7
2	Düse Mitte	Argon	Träger-/Plasmagas		1,5
3	Wirbeleinlass	Argon	Schleier-/ Plasmagas	0,1–13	-
4	Wirbeleinlass	Argon	Schleier-/ Plasmagas	0,1–27	15
5	Wirbeleinlass	Wasserstoff	Schleier-/ Plasmagas	0,1–20	2,5
6	Nach Filter	Stickstoff	Druckregelung	1–50	25
7	Düse Mitte	Verschiedene in Argon / H <sub>2</sub>	Prekursor 1	0,01–1,5	0,5
8	Düse Mitte	Verschiedene in Argon / H <sub>2</sub>	Prekursor 2	0,01–1,5	0,5

#### 7.3.2.1 Prekursorkonzentration

Neben der Einstellung des Reaktordrucks ist wie schon oben gezeigt ein weiterer Parameter zugänglich, der Einfluss auf die Größe der Partikel hat: Die Konzentration des Prekursors im Düsenstrahl. Da der Trägergasstrom durch die Düsenmitte in aller Regel konstant gehalten wird (700 sccm Wasserstoff und 3,5 slm Argon haben sich als geeignete Werte für gute Zündfähigkeit für das Plasma und für guten Umsatz herausgestellt), ist eine Erhöhung der Prekursorkonzentration gleichbedeutend mit einer Erhöhung des totalen Prekursormassenstroms.

Bei geringem Druck können durch die niedrigere Kollisionsfrequenz der Prekursormoleküle mit dem Plasmateilchen weniger Prekursormoleküle zersetzt werden, als es bei höherem Druck möglich ist. Daher kann der Reaktor bei geringem Druck weniger Prekursor quantitativ

zu Partikeln umsetzen, als dies bei hohem Druck möglich ist. Innerhalb des Konzentrationsfensters, innerhalb dessen bei gegebenem Druck ein quantitativer Umsatz des Precursors zu Partikeln möglich ist, führt eine Erhöhung der Precursorkonzentration zu größeren Partikeln.

Der Trägergasfluss selber hat keinen direkten Einfluss auf die Partikelgröße. Vielmehr ist es die oben erwähnte Konzentration des Precursors im Trägergas, die einen Einfluss auf die Partikelgröße geltend macht.

### 7.3.2.2 Zugabe von Dotierstoff-Precursoren

Die Zugabe von Dotierstoff-Precursoren (Phosphin, Diboran) zeigt keinen eindeutigen Einfluss auf die finale Partikelgröße. Dies ist bei den gewählten Konzentrationen der Beimischung im unteren einstelligen Prozentbereich auch nicht zu erwarten.

### 7.3.3 Mikrowellenleistung

Die Mikrowellenleistung ist ein Parameter, der bei gegebenem Gasfluss und Reaktordruck nur in einem kleinen Bereich variiert werden kann. Für ein stabiles Plasma ist eine vom Gasfluss, von der Gaszusammensetzung und dem Druck abhängige Mindestleistung erforderlich, um die Plasmaentladung aufrecht zu erhalten. Innerhalb dieses Prozessfensters führt eine Erhöhung der eingekoppelten Mikrowellenleistung dazu, dass die Ausdehnung des Plasmas geringfügig zunimmt und damit die Verweilzeit der Partikel in der heißen Plasmazone verlängert wird. Da aber durch die Erhöhung der Mikrowellenleistung auch die Temperatur im Plasma ansteigt konnte hier trotz zahlreicher Synthesen kein eindeutiger Trend abgelesen werden.

## 7.4 Umsatz

Der Umsatz wird hier definiert als das Verhältnis der theoretisch im Precursor enthaltenen Masse an Endprodukt (zum Beispiel Silizium im zugefügten Silan) zur Masse des aus dem Filter erhaltenen Nanopartikelpulvers.

Frühere Messungen des Umsatzes mittels Massenspektrometrie zeigen, dass das Silan nahezu quantitativ zu Silizium-Nanopartikeln umgesetzt wird. Die Erwartungsmasse  $m$  an Pulver kann anhand folgender Formel berechnet werden.

$$m = \Delta t \cdot Q_{\text{Precursor}} \cdot \rho_{\text{Precursor}} \cdot \frac{m_{\text{Molekülanteil Produkt}}}{m_{\text{Molekül Edukt}}} \quad \text{Formel 36}$$

Die Zeitspanne wird dabei mit  $\Delta t$  bezeichnet, der Massenfluss mit  $Q$ , die Dichte mit  $\rho$ . Der letzte Faktor berücksichtigt, dass die Molekülmasse des Edukts (Precursor) aus dem Gewicht des im Produkt (Nanopartikel) enthaltenden Elements und dem Gewicht des Molekülrests besteht und die Masse des Molekülrests ( $2 \text{ H}_2$ ) nicht in das Produkt eingeht.

Zum Beispiel beträgt die Masse des Eduktes Silan rund 32 u, die des Produktes Siliziums nur rund 28 u. Die Masse der vier Wasserstoffatome beträgt 4 u.

Beispiel:

Die theoretisch zu erwartende Pulvermasse bei einem Prekursormassenstrom von 1 slm der Prekursormischung 10% Silan in Argon während einer Synthesedauer von einer Stunde beträgt:

$$m = 60 \text{ min} \cdot 1 \text{ slm} \cdot 10\% \cdot 1,35 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{28}{32} = 7,09 \text{ g}$$

Der Vergleich der zu erwartenden Masse mit der tatsächlich erhaltenen Masse an Nanopartikeln zeigt, dass diese sich mit zunehmender Dauer der Synthese stark annähern und nach mehreren Stunden bis auf wenige Prozent übereinstimmen. Dies ist damit zu begründen, dass sich am Beginn einer Synthese der gesamte Reaktor zunächst aufheizt. Für den Aerosolstrom der Nanopartikel bedeutet dies, dass hohe Temperaturgradienten den Thermophorese genannten Prozess begünstigen, der Nanopartikel aus dem heißen Aerosolstrom hin zu den kälteren Wänden des Reaktors und der Rohre transportiert, wo sie sich ablagern. Die Ablagerungen bilden eine thermische Isolierschicht zwischen dem heißen Partikelstrom und den kalten Wänden. Gleichzeitig steigt die Temperatur der Rohre und Wände an. Der Temperaturgradient wird kleiner, der Thermophoreseprozess wird deshalb abgeschwächt, so dass weniger Partikel an die Wände diffundieren. Zwar lassen sich die Wände und Rohre säubern und Teile der so gewonnen Nanopartikel verwenden, Teile des Reaktors und der Rohrleitungen sind hierfür aber nicht zugänglich, sodass eine Restmenge nach der Synthese im Reaktor verbleibt. Diese Restmenge ist nur durch weitgehende Demontage des Reaktors vollständig zu entfernen.

Die Erfahrungen an dem Reaktor zeigen, dass nach ca. sieben Stunden Synthese ca. 50% der theoretisch zu erwartenden Masse an Nanopartikeln aus dem Filterabscheider gewonnen werden können, der Rest verbleibt an den Wänden des Reaktors. Von diesem Rest können etwa weitere 30–40% aus dem Reaktor gewonnen werden, die verbleibenden 10–20% gehen in der Regel verloren. Insgesamt wird davon ausgegangen, dass der Umsatz des Prekursors nahezu quantitativ ist, allerdings aufgrund der genannten Mechanismen nicht das gesamte Pulver aus dem Filterabscheider gewonnen werden kann.

### 7.5 Das Produkt – Nanopartikelpulver

Das Produkt aus der Mikrowellenplasmasynthese ist ein hellbraunes (Silizium und Silizium-Germanium-Legierungen) beziehungsweise ein dunkelbraunes bis schwarzes (Germanium) Pulver mit sehr geringer Schüttdichte. Ein Volumen von einem halben Liter wiegt nur 10–15 g, was einer Schüttdichte von 0,02–0,03 g cm<sup>-3</sup> entspricht.

Das Pulver ist leicht aufzuwirbeln und zeigt die Tendenz, sich danach an den Wänden der Flasche als Staub abzusetzen und zeigt deutliche Zeichen elektrostatischer Aufladung.

Charakterisierungen und Qualitätskontrolle erfolgen ex-situ nach Beendigung des Syntheseprozesses. Um nach der Synthese nicht die gesamte Charge der Luft zu exponieren, werden kleine Proben inert abgefüllt und zur Untersuchung genutzt.



Abbildung 26: Foto des Silizium-Nanopartikelpulvers in einer Flasche nach Abfüllung aus dem Filterabscheider.

Die Größenbestimmung durch XRD und BET ergibt in den meisten Fällen sehr ähnliche Werte. Die Nanopartikelpulver zeigen hohe Oxidationsempfindlichkeit, bis hin zum Abbrennen der Partikel bei schnellem Luftkontakt unmittelbar nach der Synthese. Die Empfindlichkeit gegenüber Luft ist vom Dotierstoff abhängig: Phosphor-dotierte Partikel brennen leichter ab, als Bor- oder undotierte.

## 7.6 Fazit

Die Prozessparameter Reaktordruck, Mikrowellenleistung und Prekursorkonzentration reichen aus, um die mittlere Partikelgröße (aus BET-Messungen ex-situ erhalten) auf ein bis zwei Nanometer genau einstellen zu können. Sekundäre Effekte, sprich *Auswirkungen* (wie Plasmadurchmesser oder veränderte Temperaturen) der Veränderung der drei genannten Parameter, haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Partikelgröße. Der Mikrowellen-Plasmaprozess bietet somit eine gut steuerbare Route für die Synthese von Silizium-Nanopartikeln in reproduzierbarer Qualität. Der Umsatz des Prekursors zu Partikeln erfolgt in aller Regel nahezu quantitativ.

All dies gilt ebenfalls für Germanium-Nanopartikel und solche aus Si-Ge-Legierungen. Das für die Herstellung dieser Nanopartikel untersuchte Parameterfeld ist allerdings deutlich kleiner als das für Silizium-Nanopartikel. Es konnte eine homogene Ausbildung der Si-Ge-Legierung gezeigt werden und die Anteile beider Elemente in den Legierungen entsprachen bis auf die Ungenauigkeit des Analyseverfahrens dem Verhältnis der eingestellten Massenströme für Silan, German und Dotierstoff.

Der Vergleich mit Partikeln aus anderen Herstellungsverfahren gestaltet sich schwierig, da sich zum einen die Untersuchungsverfahren unterscheiden und zum anderen die Details der Partikelpulver in anderen Arbeiten zum Teil nicht genannt, geschweige denn diskutiert werden.

## 8 Beschreibung des Spark-Plasma-Sinterprozesses

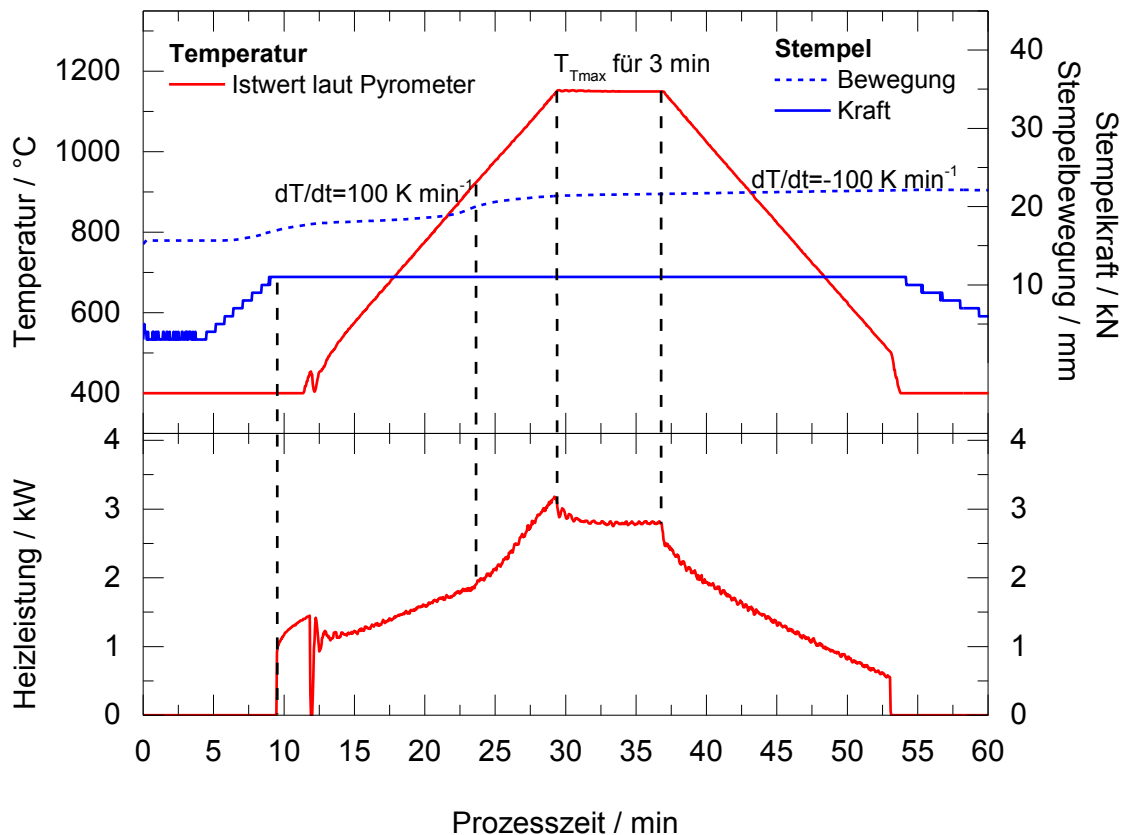


Abbildung 27: Beispiel des Sinterprotokolls einer Silizium-Probe. Im oberen Teil der Abbildung sind die Temperatur, die Stempelbewegung und die Kraft auf den Stempel gegen die Prozesszeit aufgetragen. Im unteren Teil ist die Heizleistung ebenfalls gegen die Prozesszeit zu sehen. Details sind im Text (s.u.) zu finden.

Die Vorbereitung und Durchführung des Spark-Plasma-Sinterns soll im nächsten Absatz diskutiert werden.

Nach der Synthese wird das Pulver inert abgefüllt und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Von dem Pulvermaterial werden ca. 2 g in den Sintertiegel gefüllt, in der Regel ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre. Die Wände des Sintertiegels und die Stempel sind mit einer Folie aus Graphit ausgekleidet, um zu verhindern, dass das Pulvermaterial am Tiegel anhaftet. Nach dem Einfüllen in den Tiegel wird das Pulver über eine hydraulische Handpresse mit ca. 8 kN vorkompaktiert, bevor der Tiegel in die SPS-Anlage eingebaut wird.

Vor dem Sintern wird der Tiegel mit einem hitzebeständigen Fließ umhüllt, um Wärmeverluste und damit einhergehende Inhomogenitäten im Temperaturprofil zu vermeiden. Die Sinterprozedur soll anhand der Abbildung 27 erklärt werden. Die Stempel, die den Druck auf den Tiegel ausüben und gleichzeitig den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden und dem Pulver herstellen, werden manuell an den Tiegel herangefahren. Der Ofen wird gasdicht verschlossen, das Prozessvolumen wird über eine Pumpe auf ca. 1 mbar evakuiert und während des Sintervorgangs mit Argon bei wenigen Millibar Gasdruck gespült. Über die Stempel

wird der Druck auf den Tiegel stufenweise bis zum Sollwert von 11 kN gesteigert, das Pulver wird dadurch weiter verdichtet. In Abbildung 27 wird das durch die Bewegung des Stempels sichtbar (blauer Graph, bis Minute neun) und es wird die Heizleistung hochgefahren. Der Temperaturanstieg ist zu Beginn im Diagramm nicht sichtbar und erfolgt ungeregelt, da das Pyrometer erst ab einigen hundert Grad Celsius Werte liefert, wenn die Graukörperstrahlung des Tiegels ausreichend stark ist und im detektierbaren Wellenlängenbereich liegt.

Zwischen Minute neun und zwölf regelt sich die Heizleistung ein. Dies wird dadurch beeinflusst, dass das Pulver verdichtet wird. Dabei wächst die Anzahl an möglichen Kontakten zwischen den Partikeln, wobei abreißende und neu entstehende Partikel-Partikel-Kontakte während des Verdichtens zu Änderungen im Gesamtwidestand der Probe führen. Die Heizleistung muss entsprechend nachgeregelt werden, um die eingestellte Heizgeschwindigkeit von 100°C/min zu halten.

Ca. 14 min nach Beginn des Sinterprozesses erreicht die Verdichtung ein Plateau, auf dem trotz hoher Temperatur und angelegtem Druck kaum Verdichtung stattfindet. Das Material ist zu diesem Zeitpunkt nah an der Grenze der bei dem gegebenen Druck möglichen Verdichtung (ca. 23 min), die ohne Aufschmelzen möglich ist.

Ab ca. 750°C beginnt das Material weiter zu verdichten. Bei dieser Temperatur wurden von Schierring et al. erste Schmelzvorgänge an identisch hergestellten Silizium-Nanopartikeln sowohl im TEM als auch mittels differentieller Thermoanalyse beobachtet [48], so dass auch hier erste Aufschmelzprozesse angenommen werden. Mit steigender Temperatur findet weitere Verdichtung statt, die Partikel beginnen zunehmend miteinander zu versintern. Durch das (partielle) Versintern verringert sich die Zahl der Grenzflächen, die den größten Teil des elektrischen Widerstands durch die Probe ausmachen. Durch den geringeren Widerstand müssen die Heizleistung und damit der Strom durch die Probe schneller ansteigen, um die vorgegebene Rampe zu halten (ab Minute 23). Während des Temperaturanstiegs versintern mehr und mehr Partikel und die Verdichtung des Materials setzt sich fort. Sie sättigt zum Ende des Temperaturanstiegs hin.

Nachdem die Maximaltemperatur erreicht wurde, wird diese für 3 min gehalten. Die Temperatur schwingt bei dieser Heizgeschwindigkeit nur wenige Grad Celsius über den Sollwert. Während der Haltezeit findet kaum noch Verdichtung statt, allerdings werden durch die kontinuierliche Wärmezufuhr Korngrenzen im Material aufgelöst, Körner versintern miteinander und die mittlere Korngröße wächst an. Während der Haltezeit ist der Tiegel je nach Prozessbedingungen rot glühend (Abbildung 29 rechts) durch die Kontrollscheibe am Sinterofen zu erkennen. Nach der eingestellten Haltezeit wird die Temperatur langsam und geregelt abgesenkt, um Spannungen aufgrund von Temperaturgradienten innerhalb des Sinterkörpers zu minimieren und so Rissen oder Sprüngen vorzubeugen.

Schwesig et al. [87] zeigen auf Basis theoretischer Arbeiten, dass sich während des Sinterns Perkulationspfade in dem Material etablieren. Aus den Simulationen mittels eines Netzwerk-Modells des Sinterns wird vorausgesagt, dass Strompfade in das Material eingebrannt werden und dass das gesinterte Material Dichtefluktuationen aufweist. Beides wird im Experiment bestätigt.



Abbildung 28: Links: Nanopartikelpulver. Mitte: Sinterkörper aus Silizium, 2,5 cm im Durchmesser. Rechts: Silizium-Sinterkörper, geschnitten und poliert, ca.  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ .

Abbildung 28 zeigt das Nanopartikelpulver, von dem ca. 2 g in den Tiegel gefüllt werden, einen fertigen Silizium-Sinterkörper, sowie ein geschnittenes und poliertes Stück daraus. In Abbildung 29 ist die Sintermaschine mit Bedienelementen und Anzeigen zu sehen und rechts der glühende Tiegel während des Sintervorgangs.

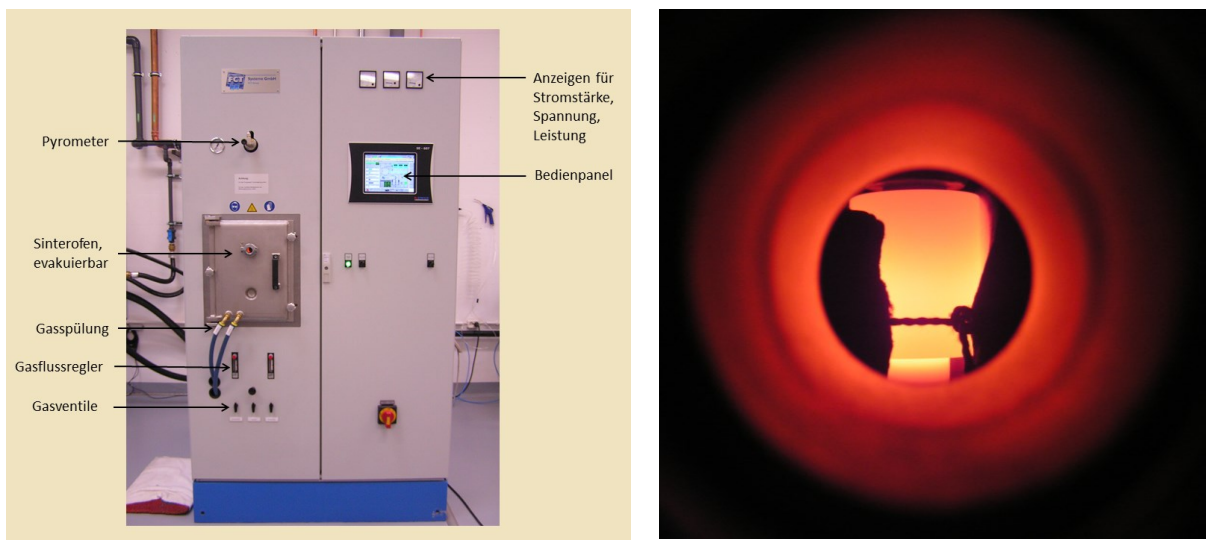


Abbildung 29: Links die für die Probenherstellung verwendete Anlage von FCT Systeme GmbH. Rechts: Ein Foto des während des Sintervorgangs bei ca.  $1050^\circ\text{C}$  glühenden Graphittiegels in der SPS-Anlage.

## 9 Charakterisierung

### 9.1 Silizium-Nanopartikel

#### 9.1.1 Motivation

Zunächst wird dotiertes Nano-Silizium im Plasmaprozess hergestellt und charakterisiert. Dieses Rohmaterial wird dann über den Spark-Plasma-Sinterprozess zu einem nanostrukturierten Festkörper mit makroskopischen Ausdehnungen weiterverarbeitet. Der Festkörper wird ebenfalls charakterisiert. Die Proben aus Silizium dienen zum einen als Referenzmaterial im Vergleich zu germaniumhaltigen Proben, vor allem aber, um zu zeigen, dass nanostrukturiertes Silizium selber als Thermoelektrikum einsetzbar ist.

#### 9.1.2 Synthese

Zur Herstellung wird der Plasmasyntheseprozess wie im Kapitel 7 beschrieben verwendet. Dabei kommen Silan und Phosphin als Prekursoren zum Einsatz. Das Verhältnis der Prekursoren wird so gewählt, dass die Phosphorkonzentration im fertigen Rohmaterial zwischen 1 und 2,5% liegt.

#### 9.1.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie zeigt die Verbindungen der Oberflächenatome der Partikel mit anderen Spezies auf, die sich vorwiegend aus der Reaktion der Partikel mit Luft und Luftfeuchtigkeit ergeben. Das in Abbildung 30 gezeigte Spektrum wurde etwa zwei Wochen nach der Synthese, in denen die Partikel an Luft gelagert wurden, aufgenommen. Die Zuordnung der Signale zu den Molekülschwingungen wurde unter Verwendung eines Tabellenwerkes [88] vorgenommen.

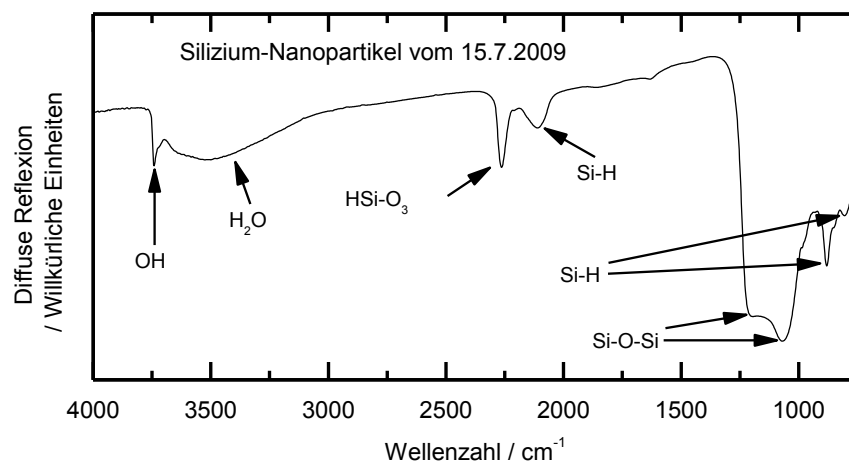


Abbildung 30: Infrarotspektrum luftexponierter Silizium-Nanopartikel. Deutlich zu sehen sind die Ausbildung der Silizium-Sauerstoff-Signale und Reste der Wasserstoff-Terminierung. Messung: Bywalez.



Zunächst sind bei ca. 3500 und um 3700  $\text{cm}^{-1}$  Signale detektiert worden, die der Luftfeuchtigkeit im Restgas der Analyse kammer während der Analyse sowie adsorbiertem Wasser auf der Partikeloberfläche zugeordnet werden können. Die Signale bei ca. 1000 bis 1200  $\text{cm}^{-1}$  sind Streckschwingungen des Siliziumoxids zuzuordnen und zeigen somit eine partielle Oxidation der Partikeloberfläche an. Bei etwa 880 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  sind Signale detektiert worden, die Silizium-Wasserstoff Bindungen entsprechen und die die Reste einer Terminierung der Partikeloberfläche mit Wasserstoff anzeigen, welche mutmaßlich während und nach der Synthese stattfand, beziehungsweise von verbliebenem Wasserstoff des Silans herrührt.

#### 9.1.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Abbildung 31 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer Probe aus Silizium-Nanopartikeln. Das Diffraktogramm zeigt die für Nanokristallite typische Verbreiterung der Reflexe (siehe Kapitel 6.1). Die Oberflächenschicht aus  $\text{SiO}_2$  ist amorph und kann daher im XRD nicht nachgewiesen werden.

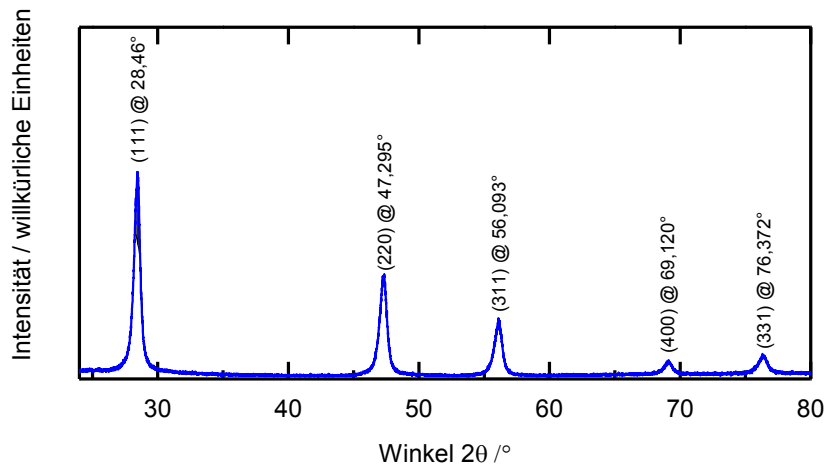


Abbildung 31: Röntgendiffraktogramm von Silizium-Nanopartikeln. Zu sehen sind die durch die Nanostrukturierung verbreiterten Reflexe des Siliziums.

Tabelle 8: Miller'sche Indizes, Positionen und relative Intensität der Röntgendiffraktometrieanalyse an Silizium aus Datenbank und Experiment. Der Eintrag stammt aus der Datenbank des Herstellers Panalytical, die Originalreferenz hierzu ist: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 35, (1976).

Millerindex	Literatur 2θ / °	Experiment 2θ / °	Literatur Rel. Intensität / %	Experiment Rel. Intensität / %
(111)	28,443	28,46	100	100
(220)	47,304	47,295	55	50,5
(311)	56,122	56,093	30	29,4
(400)	69,132	69,120	6	9,1
(331)	76,380	76,372	11	12,1

In Tabelle 8 sind die Positionen<sup>30</sup> und relativen Intensitäten der Peaks aus der Messung aufgelistet, zum Vergleich sind Literaturdaten angeführt. Die Position stimmt im Rahmen der Messungengenauigkeit mit der Literatur überein.

Abbildung 32 vergleicht die Diffraktogramme dreier Silizium-Proben mit unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße. Zu erkennen ist die Verbreiterung der Reflexe mit abnehmender Partikelgröße, dazu ein Anstieg des Hintergrundrauschens, speziell bei kleinen Winkeln. Dies ist auf den wachsenden relativen Anteil an amorphem SiO<sub>2</sub> und amorphem Silizium zurückzuführen. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den stärksten Peak ((111) bei 28,46°) normiert, um einen Vergleich zu vereinfachen.

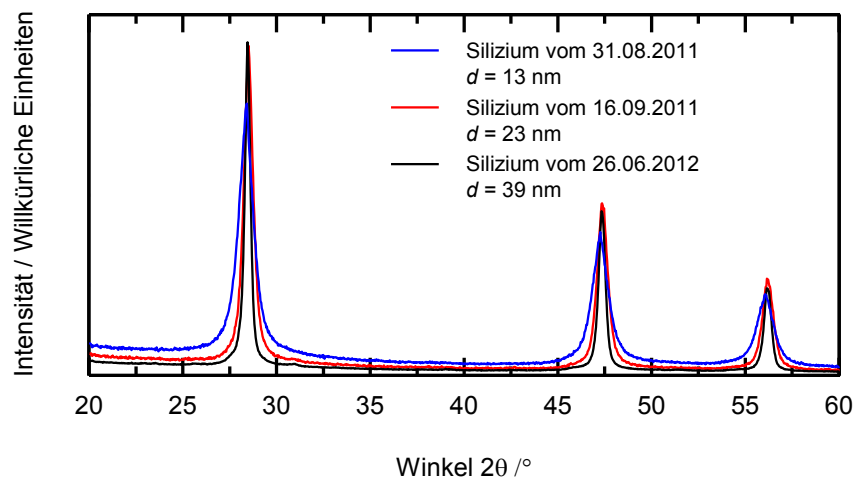


Abbildung 32: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Silizium-Nanopartikeln verschiedener Größen. Der Trend, dass kleinere Kristalle zu breiteren Reflexen führen, ist klar erkennbar.

Die aufgenommenen Diffraktogramme werden mittels Rietveld-Verfeinerung analysiert. Hierzu wird das Programm MAUD (Material Analysis using Diffraction) genutzt. Gerätespezifische Parameter wie Wellenlänge und Linienbreite des Diffraktometers, die identifizierte Kristallphase und das aufgenommene Diffraktogramm werden in das Programm geladen. Das Programm passt die Gitterparameter wie Kristallitgröße, Gitterkonstante(n) und Untergrund dem gemessenen Diffraktogramm an.

Die Verwendung von Rietveld-Verfeinerungsalgorithmen liefert grundsätzlich präzisere Ergebnisse bezüglich der Kristallitgröße als die Verwendung der Scherrer-Formel allein (siehe Kapitel 6.1). Das liegt zum einen daran, dass bei der Rietveld-Verfeinerung alle Peaks des zur jeweiligen Phase gehörenden Diffraktogramms berechnet werden, zum anderen wird der Hintergrund des Diffraktogramms herausgerechnet. Darüber hinaus werden zusätzliche Linien in der Primärröntgenstrahlung, wie zum Beispiel die k-Beta Linie, die trotz Einsatz eines Filters nicht gänzlich eliminiert werden und Einfluss auf die Signalform nehmen, während der Analyse herausgerechnet. Nichtsdestotrotz liefert die Röntgendiffraktometrie speziell bei Kristallitgrößen im einstelligen Nanometerbereich nur ungenaue Werte.

<sup>30</sup> Für die Bestimmung der Position wurde das Maximum der Kurve gewählt.

### 9.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Viele der hier hergestellten Nanopartikel wurden mit Elektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 33 zeigt exemplarisch TEM-Abbildungen von Silizium-Nanopartikeln. Zu erkennen ist, dass die Silizium-Nanopartikel eine sphärische Form aufweisen (links). Die sphärische Gestalt der Partikel ist die direkte Folge des Herstellungsprozesses: Die Partikel wachsen im flüssigen Zustand, die Oberflächenspannung zieht die Flüssigkeit zu Kugeln zusammen. Beim Quenchen (siehe Seite 77) wird diese Form beibehalten. Das schnelle Quenchen und elektrostatische Wechselwirkungen sorgen dafür, dass sich keine harten Agglomerate ausbilden könnten. Entscheidend hierfür ist das Temperatur-Zeit-Profil während der Synthese. Die hochaufgelöste Aufnahme (rechts) zeigt Abbildungen von Gitterebenen der einkristallinen Partikel. Die regelmäßige Anordnung der Atome auf dem Gitter ist zu erkennen, was den Befund aus der Röntgendiffraktometrie bestätigt, dass die Partikel kristallin sind. Neben dem kristallinen Kern ist eine helle ringförmige Zone um die Partikel herum zu erkennen, die keine kristalline Ordnung aufweist. Es wird davon ausgegangen, dass es sich um amorphes  $\text{SiO}_2$  handelt, welches durch den Kontakt der Siliziumatome mit Luftsauerstoff und -feuchtigkeit entsteht.

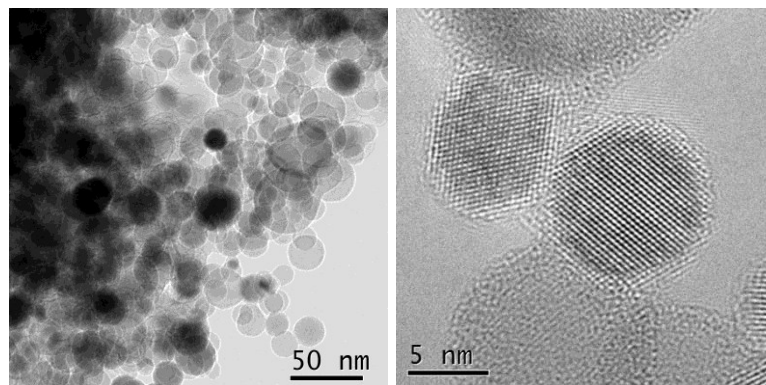


Abbildung 33: Links: TEM-Abbildung von Silizium-Nanopartikeln; rechts: HR-TEM Abbildung derselben. Zu sehen sind sphärische Nanopartikel mit monodisperser Größenverteilung (links), sowie Gitterebenen innerhalb eines Partikels ohne Gitterfehlstellen<sup>31</sup>.

Eine genauere Untersuchung der Hülle wird in Abbildung 34 gezeigt. Diese Aufnahmen sind mittels energiegefilterter Elektronenmikroskopie (EF-TEM) aufgenommen.

Links ist die Verteilung des Siliziums zu sehen, hierfür wurde der Energiefilter des TEMs auf den Energieverlust des Silizium-Plasmon ( $\Delta E = 24 \text{ eV}$ ) abgestimmt. Das mittlere Bild zeigt die Verteilung von  $\text{SiO}_2$  an. Der Energiefilter wurde dazu auf den Energieverlust des  $\text{SiO}_2$ -Plasmons ( $\Delta E = 17 \text{ eV}$ ) justiert. Die Partikel erscheinen hier größer als im Bild links, was andeutet, dass die äußere Schicht der Partikel aus  $\text{SiO}_2$  besteht. Rechts: Am deutlichsten wird die Darstellung, wenn man die Helligkeitswerte der Bilder ins Verhältnis setzt: Der helle Rand um die Partikel indiziert die Hülle aus Siliziumoxid um die Siliziumnanopartikel deutlich.

<sup>31</sup> Bildnachweis: Ralf Theissmann

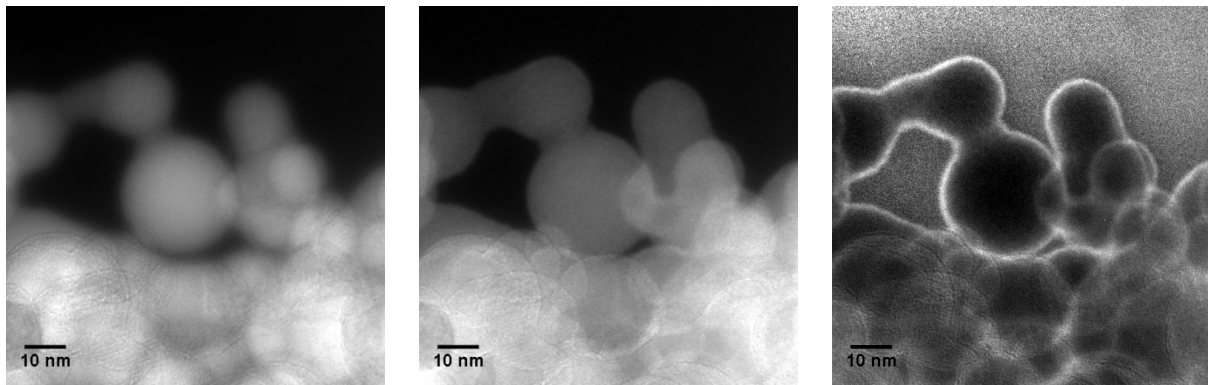


Abbildung 34: Visualisierung der Oxidhülle: Links: EF-TEM am Silizium-Plasmon ( $\Delta E=17$  eV); Mitte: EF-TEM am Siliziumoxid-Plasmon ( $\Delta E = 24$  eV); Rechts: Das Verhältnis der beiden Bilder zeigt (hell) oxidreiche Bereiche auf<sup>31</sup>.

### 9.1.6 Partikelgrößenverteilung

Zur Beurteilung, ob die Bestimmung der mittleren Partikelgröße aus Messung der spezifischen Oberfläche des Nanopartikelpulvers eine aussagekräftige Größe ist oder nicht, wird die Partikelgrößenverteilung aus TEM-Aufnahmen ausgezählt. Anschließend wird eine Lognormalverteilungskurve an die Größenverteilung angepasst und Mittelwert und geometrische Standardabweichung berechnet.

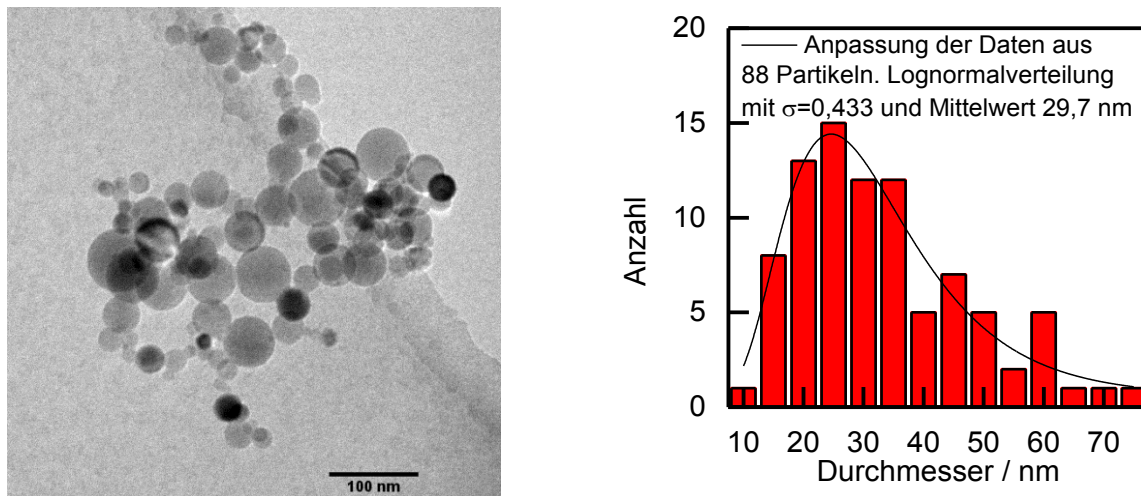


Abbildung 35: TEM-Aufnahme von Silizium-Nanopartikeln und Histogramm der Auszählung der Partikelgröße daraus. Die Standardabweichung von  $\sigma = 0,433$  entspricht  $12,9 \text{ nm}$ <sup>32</sup>.

Abbildung 35 zeigt eine TEM-Aufnahme von Silizium-Nanopartikeln. Zu erkennen ist die Größenverteilung der agglomerierten, sphärischen Partikel. Rechts in Abbildung 35 ist dazu die Auszählung der Partikelgrößenverteilung aus 88 Partikeln aus dem nebenstehenden TEM-Bild zu sehen. An die Daten wird eine Lognormalverteilung mit 14 Größenklassen zu je 5 nm angepasst. Die aus der Anpassung mit Origin extrahierte geometrische Standardabweichung der Verteilung ist mit  $\sigma = 0,433$  (d.h.  $12,9 \text{ nm}$ ) recht gering und der Mittelwert  $29,7 \text{ nm}$ . Diese geringe geometrische Standardabweichung lässt eine sinnvolle Bestimmung der mittleren Partikelgröße über Mittelwert bildende Verfahren, wie beispielsweise über die

<sup>32</sup> Bildnachweis: Helge Grimm

Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit der BET-Methode zu, da es relativ wenige Partikel gibt, die von dem Mittelwert der Verteilung abweichen. Experimentelle Befunde haben dazu ergeben, dass die gemessenen Werte aus BET-Analyse und der Mittelwert der Log-normalverteilung aus TEM-Aufnahmen aufgezählten Partikeln in guter Übereinstimmung stehen und sich nur um wenige Nanometer unterscheiden [34].

## 9.2 Struktur der Sinterkörper

Die Nanostruktur der gesinterten Körper aus den Nanopartikeln soll beispielhaft anhand der Ergebnisse einer Untersuchung an einer Silizium-Probe gezeigt werden. Eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung des gesinterten Festkörpers, aus welchem die Proben zur elektrischen, thermischen und strukturellen Charakterisierung präpariert werden, ist in Abbildung 36 gezeigt.

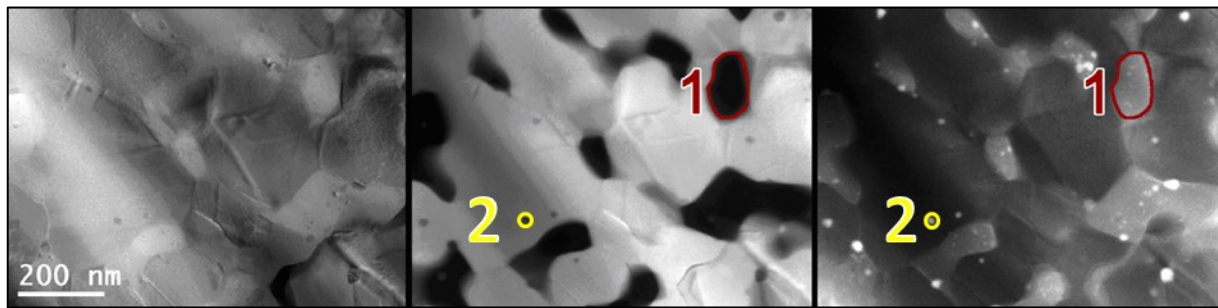


Abbildung 36: REM-Aufnahmen einer gesinterten Probe. Links: Polierte Oberfläche des Sinterkörpers. Mitte: Energiegefilterte Aufnahme, welche die Verteilung von Silizium (hell, anhand des Silizium-Plasmons,  $\Delta E = 17$  eV) anzeigt. Rechts: Energiegefilterte Aufnahme, welche die Verteilung von Siliziumoxid (hell, anhand des Siliziumoxid-Plasmons,  $\Delta E = 24$  eV) anzeigt. Bildnachweis: Schierring et al. [89].

Links in Abbildung 36 ist in einer Hellfeld-Aufnahme im REM eine durchgehende Matrix erkennbar, die Aufnahmen zeigen nur einen geringen Helligkeitskontrast im Bild. In dem mittleren Bild in Abbildung 36 ist die Verteilung von Silizium zu sehen, die anhand einer energiegefilterten Aufnahme sichtbar gemacht wird. Hierzu werden nur Elektronen für die Bildgebung genutzt, welchen durch inelastische Streuung einen Energieverlust von 17 eV erfahren haben, was der Plasmonenenergie von Silizium entspricht (helle Bereiche). Den dunklen Bereichen im mittleren Bild in Abbildung 36 entsprechen im rechten Bild die hellen Bereiche, in denen Siliziumoxid nachgewiesen wurde, ebenfalls mittels energiegefilterter Aufnahmetechnik, diesmal unter Ausnutzung des  $\text{SiO}_2$ -Plasmons bei einem Energieverlust von 24 eV. Daraus lässt sich ableiten: Beim Sintern der Partikel verschwindet die Kern-Schale-Struktur aus Silizium und Siliziumdioxid. Eine durchgehende Matrix aus Silizium bildet sich aus und das  $\text{SiO}_2$  wird während des Sinterns innerhalb der Probe neu arrangiert.

Neben der Ausbildung einer dichten, durchgehenden Silizium-Matrix werden zweierlei Arten von  $\text{SiO}_2$ -Präzipitaten beobachtet [89]: Solche mit typischen Ausdehnungen im 100 nm-Bereich (in Abbildung 36 Mitte, rot markiert) und solche im 10 nm-Bereich (Abbildung 36 Mitte, gelb markiert). Die größeren sind auf viskoses Fließen der Oxidhülle der Partikel während des Sinterns zurückzuführen, die kleineren entstehen dadurch, dass die Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium bei hohen Temperaturen größer ist, als bei Raumtemperatur. In der Folge

wird während des Abkühlens Sauerstoff aus der Matrix ausgeschieden [89]. Diese Untersuchung ergab weiter, dass in den größeren  $\text{SiO}_2$ -Präzipitaten kleine Hohlräume verbleiben, während das Gefüge aus Silizium nahezu frei von solchen Mikro-Kavernen bleibt.

### 9.3 Thermoelektrischer Transport in gesintertem Silizium

Zunächst sollen die qualitativen Verläufe der elektrischen und kalorimetrischen Transportdaten von Phosphor-dotierten, gesinterten Siliziumnanopartikeln beispielhaft diskutiert werden. Anschließend wird auf die Unterschiede zwischen den Messkurven einzelner Silizium-Proben eingegangen und Einflüsse verschiedener Material- und Prozessierungsparameter diskutiert. Der Vergleich der Transportdaten der besten Probe dieser Arbeit mit denen von Proben aus anderen Arbeiten wird in einem gesonderten Abschnitt (9.3.5) präsentiert, um die Übersicht in den einzelnen Kapiteln zu den eigenen Proben zu wahren. Die hier vorgestellten Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten wurden in einem Ulvac ZEM-3 zwischen Raumtemperatur und  $1000^\circ\text{C}$  gemessen.

#### 9.3.1 Qualitativer Verlauf der Messkurven

##### 9.3.1.1 Elektrischer Transport

Abbildung 37 zeigt den Verlauf des Seebeck-Koeffizienten einer Probe aus gesinterten Silizium-Nanopartikeln mit 1%<sub>at</sub> Phosphor in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Seebeck-Koeffizient ist negativ, wie bei einem n-Dotanden zu erwarten ist. Der Betrag des Seebeck-Koeffizienten steigt zunächst linear an und macht ab ca.  $720^\circ\text{C}$  einen Knick, nachdem er in einen linearen Abfall übergeht. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt zunächst das erwartete metallähnliche Verhalten eines entarteten Halbleiters: Die Ladungsträgerkonzentration ist zunächst temperaturunabhängig und die Ladungsträger werden aufgrund zunehmender Elektron-Phonon Wechselwirkung zunehmend gestreut. Die Leitfähigkeit sinkt deshalb von Zimmertemperatur ausgehend linear, bis sie bei ca.  $720^\circ\text{C}$  in einen linearen Anstieg übergeht. Bei den beiden genannten Größen ist der Knick bei derselben Temperatur zu sehen. Dieser Knick ist auf ein Ansteigen der Ladungsträgerkonzentration im Material zurückzuführen, verbunden mit einem Anstieg der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Materials und einer Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten. Dieser Knick in den beiden Kurven ist auf zwei mögliche Ursachen zurückzuführen, den Bipolareffekt und die Dotierstoffdynamik. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und lösen somit den Knick in den Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-koeffizienten aus.

Die Löslichkeit des Dotierstoffs Phosphor in Silizium ist temperaturabhängig [90]. Bei Temperaturen unter  $700^\circ\text{C}$  sind nur etwa 0,5% Phosphor auf den Gitterplätzen des Siliziumgitters eingebaut, der Rest befindet sich auch auf Zwischengitterplätzen oder bildet Präzipitate. Phosphor steht damit nur zum Teil als Elektronendonator zur Verfügung. Bei genügen hohen Temperaturen steigt die Löslichkeit des Phosphors im Silizium an, sodass sich der Dotierstoff auf substitutionelle Plätze im Gitter verschiebt. Wird der Dotierstoff eingebaut, so stehen entsprechend mehr Ladungsträger zur Verfügung, was den Einfluss auf den elektrischen Transport und das unerwartete Verhalten des Materials um  $720^\circ\text{C}$  erklärt.

Die Eigenschaften des Gitters verändern sich mit dem Dotierstoffeinbau. Gladden et al. [91] fanden bei Untersuchungen von Silizium-Germanium-Legierungen mit 20% Germaniumanteil und 2% Phosphordotierung mit resonanter Ultraschallstreuung (RUS) Auffälligkeiten im Verlauf des Young- und des Schermoduls. Zwischen 650 und 700 K weichen die Kurven deutlich von dem Verlauf der Werte bei niedrigeren Temperaturen ab und zeigen eine Versteifung des Materials an. Beim Abkühlen wurde ein glatter Verlauf der Kurve gemessen. Die Werte für Young- und Schermodul lagen nach dem Erkalten etwas über den Werten vor dem Aufheizen, was zeigt, dass der Phosphor beim Abkühlen zeitlich verzögert ausgeschieden wird. Diese können auch das Verhalten von Phosphor-dotiertem Silizium erklären, da Messkurven der Silizium- und der Silizium-Germanium-Proben ein vergleichbares Abknicken aufweisen.

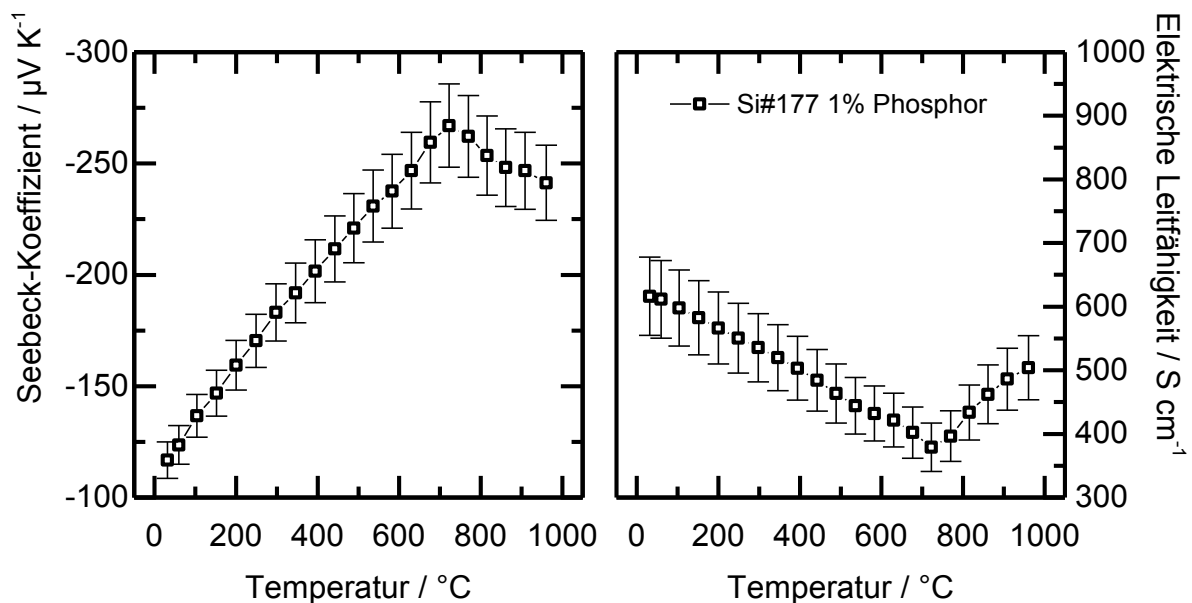


Abbildung 37: Typischer Temperaturverlauf von Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit in gesintertem Nano-Silizium mit 1% Phosphor-Dotierung. Der Knick in den Kurven basiert auf der Dotierstoffdynamik. Messung: Niklas Stein.

Ein zweiter Erklärungsansatz für den Knick in den Seebeck- und den Leitfähigkeits-Kurven diskutiert den Bipolareffekt, also die thermische Generierung intrinsischer Ladungsträger aus dem Valenzband ins Leitungsband. Dabei wird davon ausgegangen, dass bis zu dieser Temperatur alle Dotieratome thermisch ionisiert sind, ihr Elektron also in das Leitungsband abgegeben haben. Es lässt sich durch die Daten in dieser Arbeit allein nicht klären, welcher Effekt hier dominiert, es ist jedoch davon auszugehen, dass eine Überlagerung beider Effekte eintritt. Klare Hinweise auf eine entscheidende Rolle des Bipolareffekts gibt es bisher nicht. Für seine Beteiligung spricht aber die Arbeit von Pearson und Bardeen [55]. Sie fanden einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in Silizium (mit 0,00091%<sub>at</sub> Phosphor) von ca. 10  $\text{S cm}^{-1}$  ab ca. 700 °C auf einige 100  $\text{S cm}^{-1}$  bei Temperaturen jenseits der 1000 °C, was das Einsetzen intrinsischer Leitung bedeutet. Die Temperaturskala in ihrer Arbeit ist zu grob, als dass genauere Temperaturen angegeben werden könnten.



Der Bipolareffekt generiert allerdings nicht genug Ladungsträger, um eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung von  $1000 \text{ S cm}^{-1}$ ) zu erklären, wie es z.B. bei einer von Pearson und Bardeen [55] untersuchten Silizium-Probe (mit 0,91 %<sub>at</sub> Phosphor der Fall ist. Hieraus wird geschlossen, dass der Einsatz des Bipolareffekts im untersuchten Temperaturbereich einen Beitrag zur Verbesserung der Leitfähigkeit und des Einbruchs des Seebeck-Koeffizienten leistet, der Hauptanteil aber von dem Einbau zusätzlichen Phosphors in das Siliziumgitter getragen wird.

Vergleicht man die elektrische Leitfähigkeit der Nanosilizium Probe (1% Phosphor, ca.  $600 \text{ S cm}^{-1}$  bei  $60^\circ\text{C}$ ) mit der Probe aus der Arbeit von Pearson (0,91% Phosphor, ca.  $1400 \text{ S cm}^{-1}$  bei  $60^\circ\text{C}$ ), so stellt man fest, dass die Leitfähigkeiten trotz vergleichbarer Dotierstoffkonzentration deutlich verschieden sind. Die im Vergleich zur Literatur mehr als halbierte Leitfähigkeit der hier hergestellten Nano-Silizium-Probe ist eben auf genau diese Nanostrukturierung zurückzuführen: An den Korngrenzen des Materials und an den  $\text{SiO}_2$ -Einschlüssen werden Ladungsträger gestreut, die Ladungsträgermobilität und die damit die Leitfähigkeit nehmen ab. Es ist ebenfalls denkbar, dass es Potentialbarrieren an den Korngrenzen gibt, die Ladungen binden.

### 9.3.1.2 Wärmetransport

Die Wärmeleitfähigkeit ist gegeben durch das Produkt aus spezifischer Wärmekapazität, Temperaturleitfähigkeit und Dichte. Die Temperaturleitfähigkeit und Wärmekapazität werden mit der Laserflash-Methode bestimmt. Für die Dichte der Silizium-Proben wird der Literaturwert von  $2,33 \text{ g cm}^{-3}$  verwendet. Für die Silizium-Germanium-80:20-Probe wird die Dichte von  $3 \pm 0,05 \text{ g cm}^{-3}$  aus der Arbeit von Amano<sup>33</sup> [92] entnommen. Dies entspricht mit hinreichender Genauigkeit dem Wert, den man erhält, wenn man das gewichtete arithmetische Mittel der Dichten von Silizium und Germanium ( $5,32 \text{ g cm}^{-3}$ ) zur Berechnung der Dichte der Legierung heranzieht.

Für Proben mit anderem Si:Ge Verhältnis wurde die Dichte als gewichtetes arithmetisches Mittel berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit einer Nano-Silizium-Probe ist in Abbildung 38 aufgetragen. Zunächst ist bereits bei Raumtemperatur festzustellen, dass der Wert gegenüber undotierten Silizium-Einkristallen von etwa 150 auf etwa  $20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  reduziert wurde, was zum einen auf die Nanostrukturierung und zum anderen auf die Dotierung mit Phosphor zurückzuführen ist. Mit steigender Temperatur sinkt die Wärmeleitfähigkeit dann weiter auf etwas mehr als  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dies ist mit der Zunahme der Phonon-Phonon-Streuung (Umklappstreuung) zu erklären, die mit zunehmender Besetzung der Phononenzweige bei höheren Temperaturen zum dominierenden Faktor wird. Die Umklappstreuung ist ein Drei-Phononen-Prozess, bei dem das Gitter den Impuls eines der beteiligten Phononen aufnimmt und das Phonon reflektiert.

---

<sup>33</sup> Werte für n-dotiertes SiGe:GaP



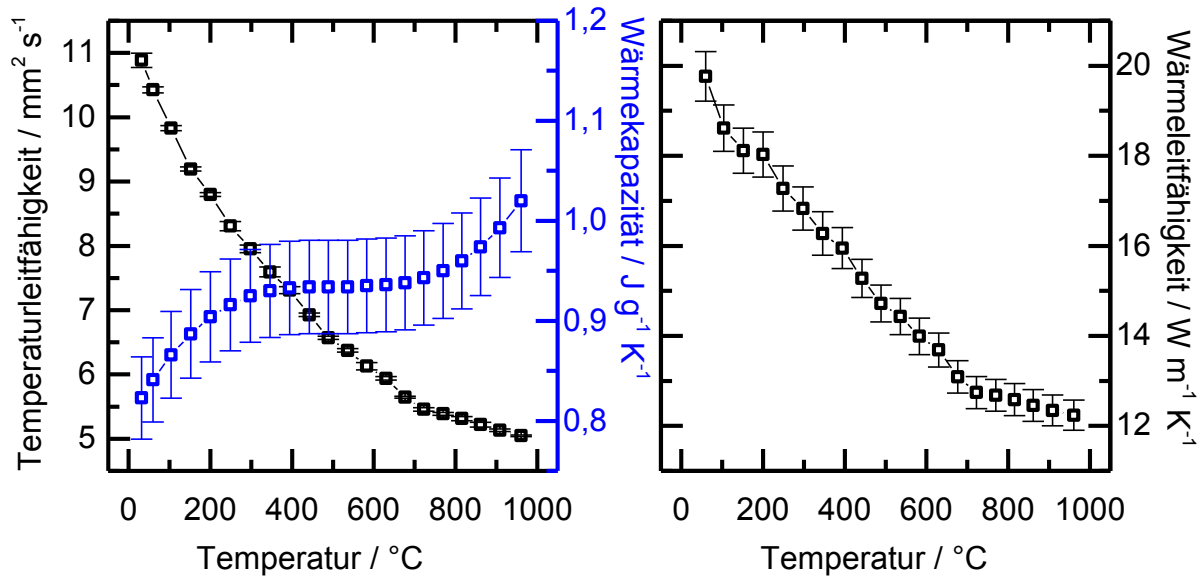


Abbildung 38: Typischer Temperaturverlauf von Temperaturleitfähigkeit, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit in versinterem Nanosilizium, gemessen mit dem Laserflash-Verfahren. Beide Leitfähigkeiten sinken aufgrund von Phonon-Phonon-Wechselwirkung, der Verlauf der Wärmekapazität ist unerwartet. Messung: Niklas Stein.

Die Temperaturleitfähigkeit, die spezifische Wärme und die Wärmeleitfähigkeit sind in Abbildung 38 aufgetragen, die Messdaten stammen aus der Laserflash-Messung. Die Temperaturleitfähigkeit sinkt mit der Temperatur durch die zunehmende Wechselwirkung der Phononen untereinander (Umklappstreuung). Die spezifische Wärme steigt mit der Temperatur leicht an, wobei ein untypischer Anstieg ab ca. 650 °C festzustellen ist.

Die Fehlerbalken bei der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit entsprechen der Standardabweichung aus den Messwerten der Laserflashmessung. Bei der Wärmekapazität entsprechen sie der vom Hersteller angegebenen Messunsicherheit von 5% des Messwertes. Die Wärmeleitfähigkeit sinkt entsprechend als Produkt aus stark sinkender Temperaturleitfähigkeit und leicht steigender Wärmekapazität.

### 9.3.2 Der Parameter spezifische Wärmekapazität ( $c_p$ )

Die spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers ist definiert als die Änderung seiner inneren Energie mit der Temperatur. Im Falle eines thermisch stabilen, elektrisch nicht leitfähigen Festkörpers ist der Anstieg der spezifischen Wärme nur auf die zunehmende Anregung von Gitterschwingungen zurückzuführen. Die Messung der spezifischen Wärme  $c_p$  kann durch temporäre energetische Effekte in der Probe überlagert werden. Zum Beispiel sind Kristallisationen exotherme Reaktionen, Schmelzvorgänge dagegen endotherm. Die bei diesen Vorgängen auftretenden spezifischen Energiemengen liegen in aller Regel deutlich über denen der spezifischen Wärmekapazität. Für Silizium beträgt die Schmelzwärme zum Beispiel nach Kuchling [51]  $164 \text{ J g}^{-1}$ , die spezifische Wärme ist drei Größenordnungen kleiner, sie beträgt nur etwa  $0,7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei Zimmertemperatur.

Für eine nanostrukturierte Probe bedeutet dies, dass ein partielles Schmelzen oder nachkristallisieren von nur 1/10.000 der Masse der Gesamtprobe deutliche Auswirkungen auf das

Messsignal während einer  $c_p$ -Messung hat. Schmelzvorgänge von Silizium-Nanopartikeln beginnen bereits bei etwa 1070 K [48]. Das heißt, wenn Teile einer Probe aus gesinterten Silizium-Nanopartikeln während des Sintervorgangs auch nur in kleinen Bereichen nicht mit dem restlichen Gefüge versintert sind, können Schmelzprozesse die Messung massiv beeinträchtigen.

Nanostrukturen stellen darüber hinaus einen metastabilen Zustand der Materie dar, was bedeutet, dass sie bei genügend hohen Temperaturen strukturellen Veränderungen (wie Kornwachstum) unterworfen sind, die sich ebenfalls energetisch bemerkbar machen. Nanostrukturierte Festkörper weisen dazu noch eine im Vergleich zum Volumenmaterial leicht erhöhte spezifische Wärmekapazität auf [93], bedingt durch die Anwesenheit von Korngrenzen, welche eine zweite Phase im Material darstellen. Die Wärmekapazität wird außerdem durch die Anwesenheit von elektrischen Ladungsträgern beeinflusst. Die Wärmekapazität des Elektronengases hängt von der Ladungsträgerkonzentration ab und beträgt nach Kittel [94]

$$c_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 n k_B \frac{T}{T_F}$$

All diese Effekte müssen bei der Bestimmung der spezifischen Wärme berücksichtigt werden.

### 9.3.2.1 Die Bestimmung der spezifischen Wärme durch Laserflash-Verfahren

Die spezifische Wärme wird während einer Laserflashmessung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gemessen, siehe Abbildung 39. Die Kurven zeigen im Bereich bis etwa 200°C einen qualitativ plausiblen Verlauf (nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz). Allerdings gehen die meisten mit dem Laserflash-Verfahren gemessenen Kurven ab diesem Wert in ein Plateau über und steigen ab ca. 800°C steil nach oben hin an, was auf endotherme Reaktionen in der Probe hindeutet. Dieser Verlauf ist als unerwartet zu bezeichnen, steht er doch im Widerspruch zum Dulong-Petit'schen Gesetz (das eine stetige Steigung bis zur Sättigung des Anstiegs der spezifischen Wärme voraussagt) und auch zu experimentell bestimmten Referenzwerten.

In Abbildung 39 sieht man, dass die Wärmekapazität der gezeigten Nano-Silizium Proben für niedrige Temperaturen höher ist als für die Referenz des National Institute of Standards (NIST) [95]. Im weiteren Verlauf erscheinen die Messwerte fast konstant, die Messkurven kreuzen sogar die Referenzkurve. Bei hohen Temperaturen ab ca. 800°C schnellen die Messwerte dann in unerwarteter Weise nach oben. Es ist daher davon auszugehen, dass in dieser Messung für diesen speziellen Probenotyp im Bereich mittlerer Temperaturen zu geringe und im Bereich hoher Temperaturen zu hohe Werte für die spezifische Wärmekapazität gemessen werden. Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität für die vorliegenden Proben mittels der Laserflash-Methode bewerte ich daher als unzureichend. Für einige Proben erfolgt daher eine Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität zusätzlich über dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).

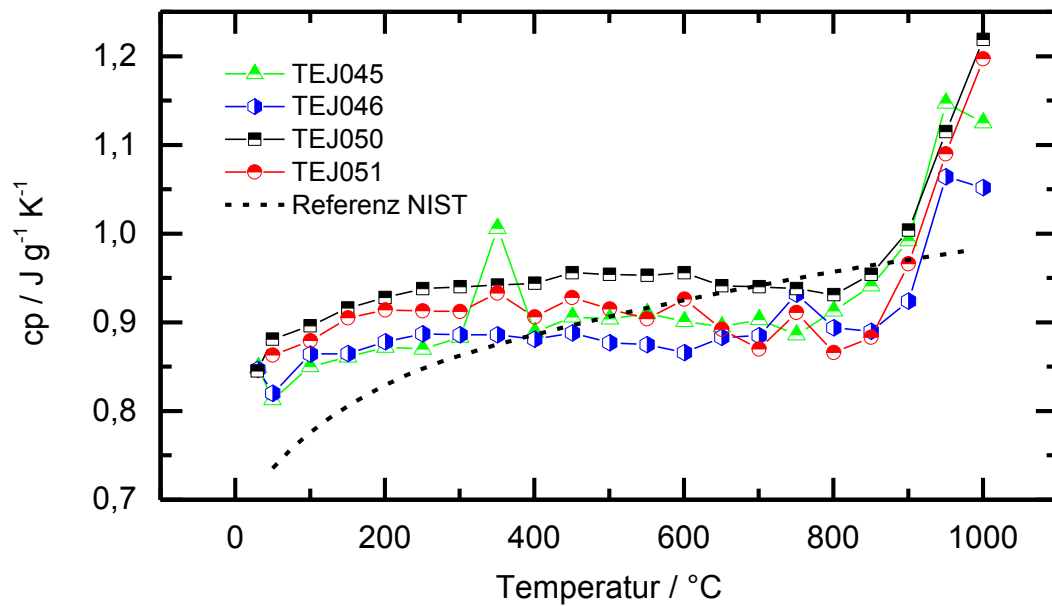


Abbildung 39: Spezifische Wärme einiger Nano-Silizium-Proben aus gesinterten Nanopartikeln, gemessen mit dem Laserflash-Verfahren; zum Vergleich der Referenzwert für einkristallines Silizium des NIST [95]. Messung: Julia Stötzel.

### 9.3.2.2 Die Messung der spezifischen Wärme durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Für die DSC-Messung der spezifischen Wärme wird ein Messgerät von Typ STA449 F1 Jupiter der Firma Netzsch Gerätebau GmbH verwendet. Die Messprozedur wird wie in Kapitel 6.9 beschrieben durchgeführt.

### 9.3.2.3 Überprüfung der Messgenauigkeit der DSC-Methode

Zunächst wird das Gerät auf die vom Hersteller angegebene Genauigkeit getestet. Dazu wird die Wärmekapazität einer Korundscheibe und eines Stücks eines Siliziumwafers vermessen und die erhaltenen Daten mit Referenzdaten und Literaturdaten verglichen (Abbildung 40). Für den Korund wurden die Daten aus der mit dem Messgerät gelieferten NBS Standardtabelle vom 2.11.2006, für Silizium die Daten des National Institute of Standards (NIST) [95] verwendet. Beide Messungen zeigen, dass das Gerät in der Lage ist, die Literaturwerte mit einem Fehler von  $\pm 2,5\%$  vom Messwert zu reproduzieren. Für den Korund ist zu erkennen, dass die Ungenauigkeit ab etwa 800 °C etwas größer ist und die Wärmekapazität dabei geringfügig unterschätzt wird. Diese und weitere Referenzmessungen qualifizieren das Gerät, die Messung der Wärmekapazität vorzunehmen.

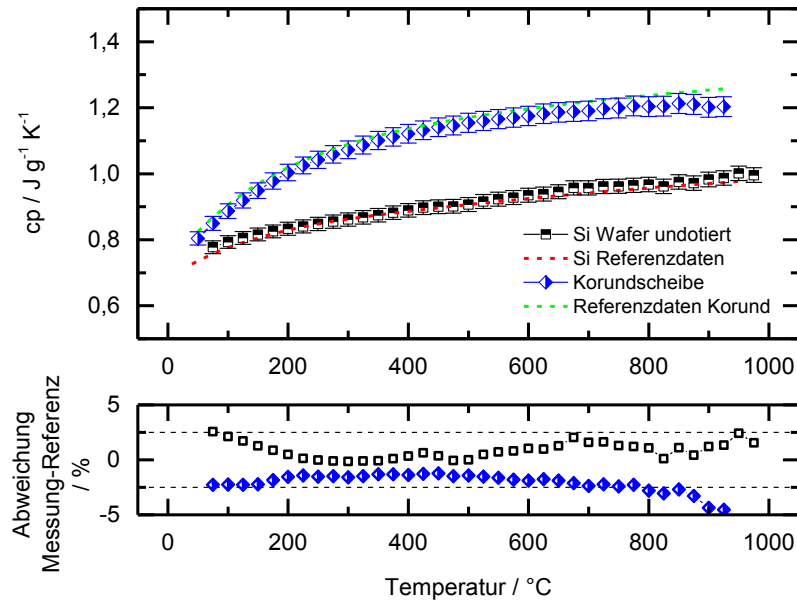


Abbildung 40: Eignungstest der DSC-Methode für die Bestimmung der spezifischen Wärme  $c_p$ . Die Messwerte an Referenzmaterialien können weitgehend innerhalb des von Hersteller angegebenen Unsicherheitsintervalls von 2,5% des Messwertes reproduziert werden.

#### 9.3.2.4 DSC-Messung der spezifischen Wärme von gesintertem Nano-Silizium

Die Daten aus der Auswertung der DSC-Messungen sind in Abbildung 41 zu sehen. Die Messung des undotierten Silizium-Wafers ist eine sehr gute Reproduktion der Literaturwerte [95] im Rahmen der Messgenauigkeit des Instruments.

Im Vergleich zum Wafer weist das gesinterte Nanosilizium eine erhöhte Wärmekapazität auf. Die Erhöhung ist zum einen auf die Nanostruktur zurückzuführen, zum anderen darauf, dass die Proben, im Gegensatz zum intrinsischen Wafer, mit einem beziehungsweise zwei Prozent Phosphor dotiert sind. Der Einfluss des Dotierstoffs auf die Wärmekapazität zeigt sich auch darin, dass die Nano-Probe mit der höheren Phosphorkonzentration auch eine höhere spezifische Wärmekapazität aufweist. Unerwartet ist bei den Proben allerdings, dass die Nano-Silizium-Probe TEJ050 bei etwa 730°C nach oben abknickt, die Probe Silizium#177 bei etwa 800°C nach unten. Der Knick nach oben bei 730°C findet im gleichen Temperaturbereich statt, wie der Knick im Seebeck-Koeffizienten und in der elektrischen Leitfähigkeit. Der Grund hierfür ist der Anstieg der Löslichkeit des Phosphors in der Silizium-Matrix: Ab dieser Temperatur diffundiert der Phosphor von Zwischengitterplätzen auf Gitterplätze.

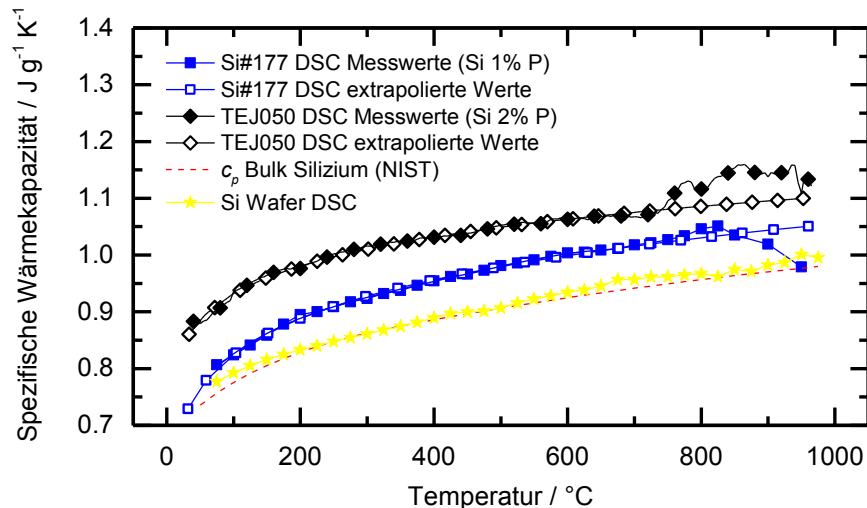


Abbildung 41: Verlauf der spezifischen Wärmekapazität: Messwerte, extrapolierte Werte und Referenzdaten. Der Einfluss der Dotierstoffkonzentration im Material ist sichtbar; ein höherer Gehalt verschiebt die Messkurven zu höheren Werten bei der Wärmekapazität. Die unerwarteten Abweichungen ab ca. 720 bzw. ab 800°C werden auf partielles Aufschmelzen bzw. Nachkristallisieren zurückgeführt.

Die Probe Silizium#177 knickt bei etwa 800°C nach unten ab. Es sieht hier so aus, als ob diese Probe exotherme Effekte aufweist, wie zum Beispiel ein Nachkristallisieren oder Kornwachstum.

Die für die Messung der thermoelektrischen Transportdaten relevante Wärmekapazität bezieht temporäre energetische Ereignisse nicht mit ein. Befindet sich die Probe hinreichend lange auf einer konstanten Temperatur, so kann davon ausgegangen werden, dass Dotierstoffeinkbau oder Nachkristallisationseffekte abgeklungen sind und nur noch die spezifische Wärme des Materials die innere Energie des Festkörpers bestimmt. Ich halte es daher für gerechtfertigt, die Messkurven vor dem Anstieg der Messwerte zum Extrapolieren der tatsächlichen spezifischen Wärmekapazität heranzuziehen. Diese extrapolierten Werte sind ebenfalls in Abbildung 41 zu sehen. Sie sind folgendermaßen gewonnen: In der Software Origin 9.0 wird ein Polynom fünften Grades bis zu dem Punkt der Messkurve angepasst, an dem das Abknicken erfolgt. Die Funktion wird anschließend genutzt, um die Werte für höhere Temperaturen zu berechnen.

Für die weitere Auswertung der Wärmeleitfähigkeit der Silizium-Proben werden die extrapolierten Werte aus Abbildung 41 verwendet. Für alle Proben mit 1% Phosphor wird die  $c_p$ -Messkurve der Probe Silizium#177 verwendet, für die Proben mit höherem Phosphorgehalt die Kurve der Probe TEJ050. Es wird davon ausgegangen, dass der Fehler bei Verwendung dieser Werte kleiner ist, als der, der bei der Verwendung von Literaturdaten für einkristallines Silizium gemacht würde.

### 9.3.3 Einfluss von Prozessierung und Rohmaterial auf die Transporteigenschaften

#### 9.3.3.1 Einfluss der Luftexposition der Partikel

Aus der Charakterisierung der Nanopartikel ist bekannt, dass sich eine Schicht aus  $\text{SiO}_2$  an der Partikeloberfläche ausbildet. Siliziumdioxid ist ein Isolator mit amorpher Struktur, sodass sich nicht die Frage stellt, ob, sondern in welchem Ausmaß es einen Einfluss auf die thermoelektrischen Transporteigenschaften hat. Dieser Einfluss wurde untersucht, indem aus demselben Pulver (Silizium mit 1% Phosphor und ca. 15 nm Kristallitgröße laut XRD) drei Proben hergestellt werden, die unterschiedlich lange Luft ausgesetzt wurden. Der Sauerstoffgehalt der Proben wurde modifiziert, indem die erste Probe direkt nach der Synthese in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre in den Sintertiegel gefüllt wurde. Die zweite wurde nach der Synthese an Luft gehandhabt und ebenfalls direkt nach der Synthese in den Sintertiegel gefüllt und die dritte, nachdem das Pulver 20 Tage an Luft gelagert wurde. Die Proben sollten sich entsprechend nominell nur in ihrem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt unterscheiden. Die Sinterparameter und die Einwaage der Proben wurden konstant gehalten. Die Heizgeschwindigkeit betrug  $100 \text{ K min}^{-1}$ , die Haltezeit 5 min, der Druck auf die Probe 20 MPa und die Maximaltemperatur  $1150^\circ\text{C}$ .

Tabelle 9: Daten der Silizium-Proben mit variierendem Oxidgehalt bei Raumtemperatur. Die Vergrößerung der Kristallite beim Sintern wird von Oxid unterdrückt, Ladungsträgerkonzentration und -mobilität sinken mit steigendem Oxidgehalt. Alle Proben haben etwa 99% der Dichte des einkristallinen Si.

	Nanopartikelpulver	Probe 1 Silizium#177	Probe 2 Silizium#179	Probe 3 Silizium#185
Expositionszeit an Luft	-	<5 min	< 10 min	20 d
Kristallitgröße / nm	15	101	71	60
Sauerstoffgehalt (EDX) / %	-	5,3	6,4	13,6
Ladungsträgerdichte (Steigung Seebeck-Kurve) / $\text{cm}^{-3}$	Nominell $5 \cdot 10^{20}$	$1,47 \times 10^{20}$	$1,25 \times 10^{20}$	$1,11 \times 10^{20}$
Ladungsträgermobilität / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	-	19,2	10,3	3,0
Dichte / % Bulk-Dichte	-	99	99	99

Die Kristallitgröße wurde aus den Daten der Röntgendiffraktometrie mittels Rietveldanalyse ermittelt. Der Sauerstoffgehalt wurde im REM mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) ermittelt. Die Ladungsträgerkonzentration wurde aus der Steigung der Seebeck-Kurve berechnet. Für den Seebeck-Koeffizienten gilt  $S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$ , (siehe Kapitel 1). Aus der Annahme, dass die effektive Masse  $m^*$ , und die Ladungsträgerkonzentration in einem gegebenen Temperaturbereich konstant sind, kann durch Bestimmung der Steigung  $\Delta$  in diesem konstanten Bereich aus der Auftragung  $S$  gegen  $T$  die Ladungsträgerkonzentration

ermittelt werden. Die Steigung wird aus der Ableitung des Seebeck-Koeffizienten nach der Temperatur ermittelt:

Es gilt entsprechend  $n = \frac{\pi}{3} \left( \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{m^*}{\Delta} \right)^{3/2} \approx 1,99 \cdot 10^{61} \left( \frac{m^*}{\Delta} \right)^{3/2}$ . Die Werte für die effektive Masse der Ladungsträger im Leitungs- beziehungsweise im Valenzband sind bei Green [96] zu finden, für Phosphor-dotiertes Silizium wird der Wert von  $1,1 m_e$  angenommen, für Bor-dotiertes  $1,29 m_e$ . Die Ladungsträgermobilität kann dann aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Ladungsträgerdichte berechnet werden, es gilt  $\sigma = ne\mu \Leftrightarrow \mu = \sigma/ne$ .

### 9.3.3.2 Trends in dieser Probenserie

Bei den untersuchten Proben zeigte sich, dass das Siliziumdioxid das Kornwachstum während des Sintervorgangs hemmt; trotz gleicher Sinterparameter sinkt die mittlere Kristallitgröße nach dem Sintern mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Der Sauerstoffgehalt in der Probe steigt wie erwartet mit der Expositionsdauer der Partikel an Luft an. 5,3% Sauerstoff in Probe 1 sind allerdings zunächst unerwartet hoch. Der Grund ist hier, dass das EDX zwar einige hundert Nanometer in die Probe eindringen kann, allerdings die angeregte Strahlung zum Teil in der Probe wieder absorbiert wird. Der Beitrag der Oberfläche, die zu einem großen Teil aus Siliziumoxid besteht, erscheint dadurch größer, als es die Verhältnisse im Volumen widerspiegeln. Der Trend, dass mit der Expositionszeit der Nanopartikel an Luft der Gehalt an  $\text{SiO}_x$  in den Proben steigt, ist jedoch klar zu erkennen.

Die Ladungsträgerdichte (bei Raumtemperatur) nimmt mit steigendem Oxidgehalt ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Phosphor aufgrund niedriger Diffusionskonstanten in den Oxidpräzipitaten (Abbildung 36) verbleibt und somit nicht als Elektronendonator im Silizium fungieren kann. Bei allen Proben kann darüber hinaus davon ausgegangen werden, dass nur ein Teil des Phosphors in jeder Probe bei Raumtemperatur auf Gitterplätze im Silizium eingebaut ist und somit die nominelle Ladungsträgerkonzentration nicht erreicht wird. Die Ladungsträgermobilität bei Raumtemperatur geht ebenfalls mit steigendem Oxidgehalt zurück. Da gleichzeitig auch die mittlere Kristallitgröße (Korngröße) abnimmt, kann hier nicht mit Bestimmtheit ausgesagt werden, welche der genannten Größen für den Rückgang hauptverantwortlich ist. Die Dichte der Proben wird von dem Oxidgehalt nicht messbar beeinflusst, alle Proben haben eine Dichte von 99% der Dichte des Volumen-Siliziums (Silizium und  $\text{SiO}_2$  unterscheiden sich nur wenig in ihrer Dichte (2,33 bzw. 2,2 g cm<sup>-3</sup>)).

Abbildung 42 zeigt die temperaturabhängigen Messdaten für Seebeck-Koeffizient, elektrische und thermische Leitfähigkeit und die Gütezahl  $zT$ . Der steigende  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Proben bewirkt eine Verschiebung der Kurve der Seebeck-Koeffizienten zu dem Betrage nach höheren Werten. Dies kann nicht allein durch die minimal verschiedene Ladungsträgerdichte erklärt werden. Hier kann eine Energiefilterung oder die Streuung der Ladungsträger an Präzipitaten Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten nehmen.

Die Leitfähigkeitskurven in Abbildung 42 zeigen den konträren Trend; mit höherem Sauerstoffgehalt in der Probe nimmt die Leitfähigkeit ab, dazu verschwindet der Knick in der Kurve mit dem höchsten Sauerstoffgehalt. Die erste Beobachtung ist begründet durch die Streuung der Ladungsträger an den Oxidpräzipitaten sowie durch den zunehmenden Volumenanteil an

$\text{SiO}_2$ , was an sich bereits ein elektrischer Isolator ist und für eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit sorgt. Auch die geringere Korngröße der oxidreichen Proben (mit im Umkehrschluss mehr Korngrenzen im Material) ist hier als Einflussfaktor zu nennen. Das Verschwinden des Knicks in der Kurve weist darauf hin, dass hier im Unterschied zu den sauerstoffärmeren Proben kein zusätzlicher Phosphor in das Kristallgitter eingebaut wird. Vielmehr ist davon auszugehen, dass ein Großteil des Phosphors mit dem  $\text{SiO}_2$  ein Phosphorsilikatglas gebildet hat, in dem der Phosphor gebunden ist. Somit steht der Phosphor nicht mehr als Elektronendonator zur Verfügung. Die Messungen von elektrischer Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient werden zum Power Faktor, dem Zähler im Ausdruck der thermoelektrischen Gütezahl, zusammengefasst (Abbildung 43). Hier zeigt sich, dass die an Oxid arme Probe diejenige mit dem besten Power Faktor ist. Der Power Faktor fällt mit ansteigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  in der Probe.

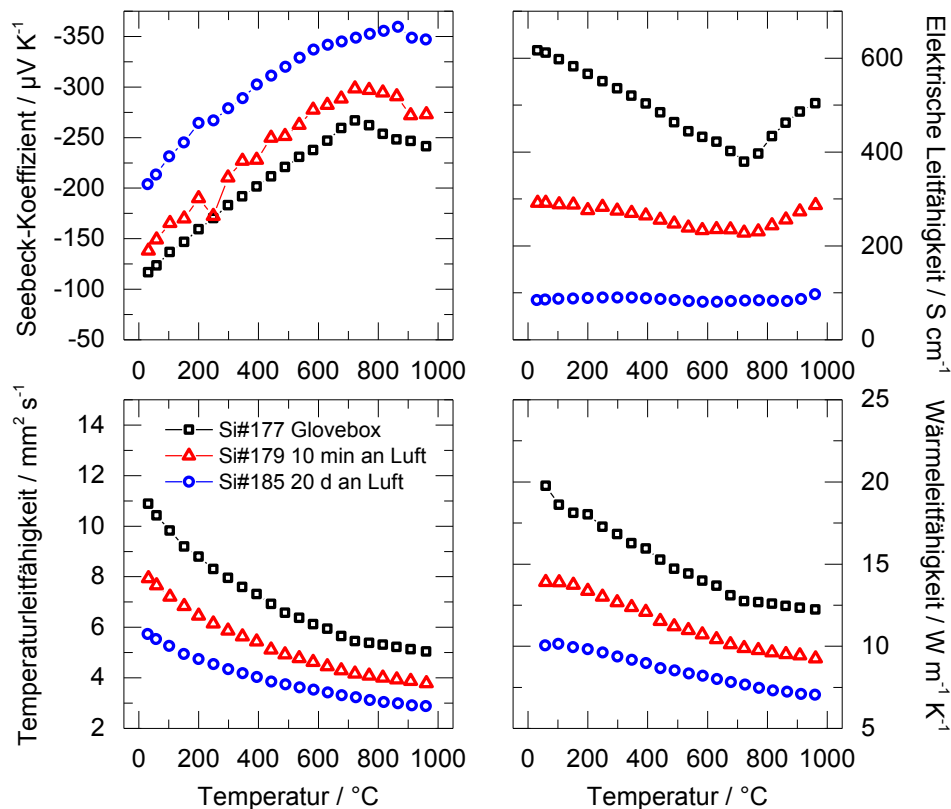


Abbildung 42: Ergebnisse der thermoelektrischen Charakterisierung der Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt, 1% Phosphor, gesintert bei 1150°C. Messung: Niklas Stein.

Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten der drei Proben (Abbildung 42) zeigt einen ähnlichen Trend wie bei den elektrischen Leitfähigkeiten. Das geringere Kornwachstum und der zunehmende Anteil an  $\text{SiO}_2$  reduziert auch die Wärmeleitfähigkeit des Materials durch die zunehmende Streuung von Phononen an den Korngrenzen und Präzipitaten.

Aus den Messwertkurven von Seebeck-Koeffizient, elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit wird die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  berechnet (siehe dazu Kapitel 4.1).



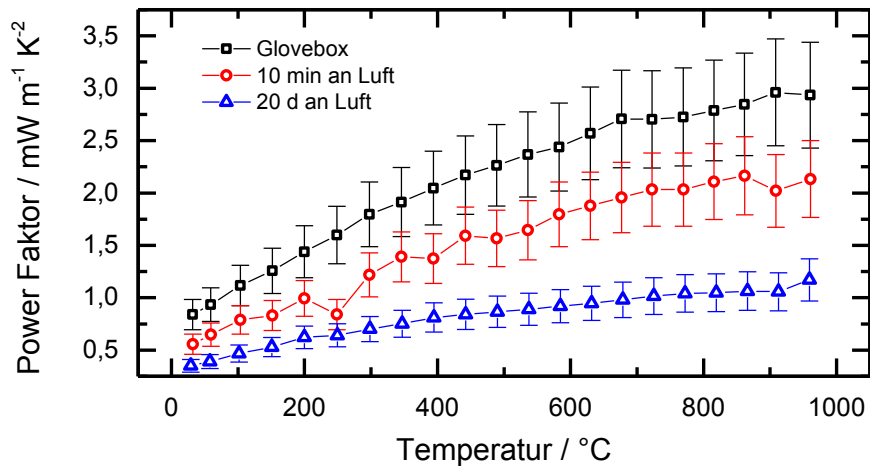


Abbildung 43: Power-Faktor der Proben 1–3 mit je 1% Phosphor. Eine Sauerstoffexposition der Partikel führt zu einer Degradation des Power Faktors. Messung: Niklas Stein.

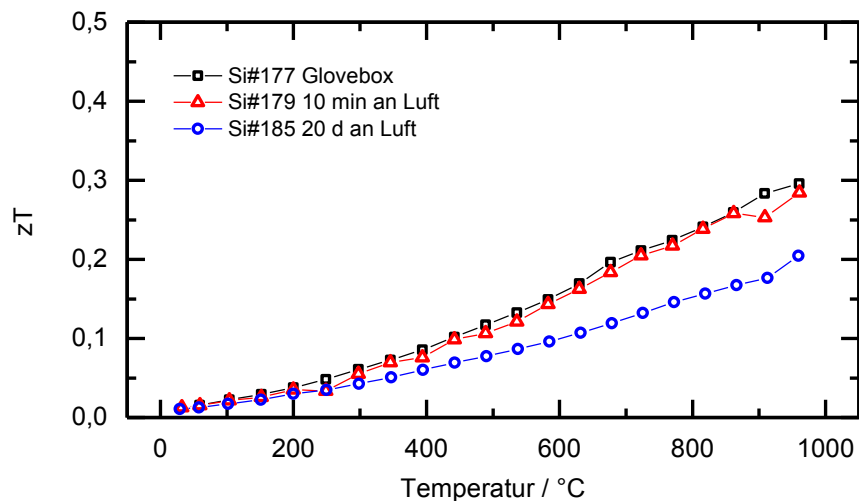


Abbildung 44: Thermoelektrische Gütezahl  $zT$  der Proben Si#177, Si#179 und Si#185 mit verschiedenem Sauerstoffgehalt. Es wird deutlich, dass eine Sauerstoffexposition der Partikel verhindert werden muss. Messung: Niklas Stein.

Die  $zT$ -Kurven der drei Proben (siehe Abbildung 44) zeigen sich im Niedertemperaturbereich bis ca.  $200^{\circ}\text{C}$  nahezu deckungsgleich, hier hat der Oxidgehalt kaum Auswirkungen, die Unterschiede in den einzelnen Koeffizienten gleichen sich gegenseitig aus. Zu höheren Temperaturen weichen die Kurven voneinander ab. Die beiden Kurven der Proben, die nur kurz an Luft exponiert, respektive gelagert wurden bleiben dicht beisammen, die Wärmeleitfähigkeit nimmt in nahezu dem gleichen Maße ab wie die elektrische Leitfähigkeit. Beide Kurven erreichen bereits einen Höchstwert von respektablen 0,3 bei etwa  $960^{\circ}\text{C}$ . Die Probe Silizium#185 zeigt dagegen eine deutliche Degradation in der elektrischen Leitfähigkeit, was die Güte am Höchstpunkt bei  $960^{\circ}\text{C}$  um etwa ein Drittel verschlechtert.

### 9.3.4 Einfluss der Dotierstoffkonzentration

Die ersten Ergebnisse an Silizium mit verschiedenem Oxidgehalt haben nahe gelegt, dass es gilt, die Oxidation der Partikel an Luft zu vermeiden. Die Proben für die folgenden Experimente werden daher, soweit möglich, unter Inertgas prozessiert. Um die Möglichkeiten der weiteren Verbesserung der thermoelektrischen Güte auszuloten wird der Gehalt an Dotierstoff variiert. Proben mit 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5% Phosphor werden hergestellt, charakterisiert und verglichen.

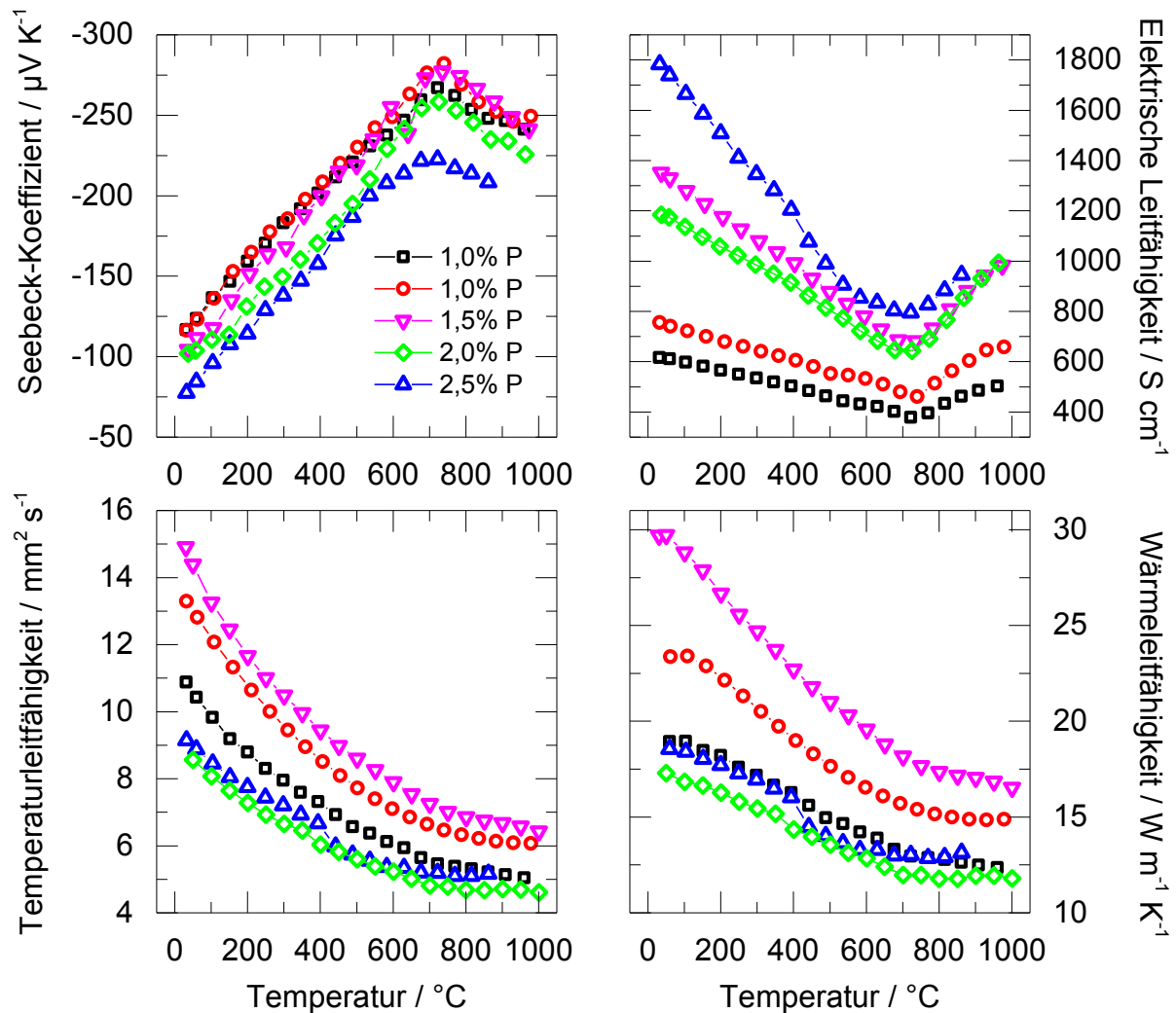


Abbildung 45: Übersicht und Vergleich der Transporteigenschaften von Proben mit verschiedener Phosphorkonzentration. Hier sei nur auf den Dotierstoffgehalt verwiesen, die eindeutige Probenbezeichnung ist aus Platzgründen in Abbildung 47 aufgeführt. Die Symbole werden zu jeder Probe durchgehend verwendet. Messung: Niklas Stein.

Der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten (Abbildung 45) ist für alle Dotierstoffkonzentrationen relativ ähnlich, einzig die Probe mit 2,5% Phosphor liegt etwas unterhalb der anderen. Aus der Steigung der Seebeck-Kurve wird wieder die Ladungsträgerkonzentration bestimmt, sie beträgt für alle Proben  $(1,9 \pm 0,1) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Dies entspricht knapp 0,4%<sub>at</sub> und ist vergleichbar mit der aus der Literatur bekannten Löslichkeit für Phosphor in Silizium [43] (0,5%<sub>at</sub> unter 700°C). Zusätzlicher Dotierstoff kann erst ab höheren Temperaturen in das Gitter eingebaut werden und zum elektrischen Transport beitragen.

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt einen klaren Trend: Bei zunehmendem Dotierstoffgehalt liegen die Messwertkurven auch bei höheren Leitfähigkeitswerten. Dieser Trend steht allerdings im Widerspruch zu der aufgestellten These, dass die Ladungsträgerkonzentration im unteren Temperaturbereich konstant ist.

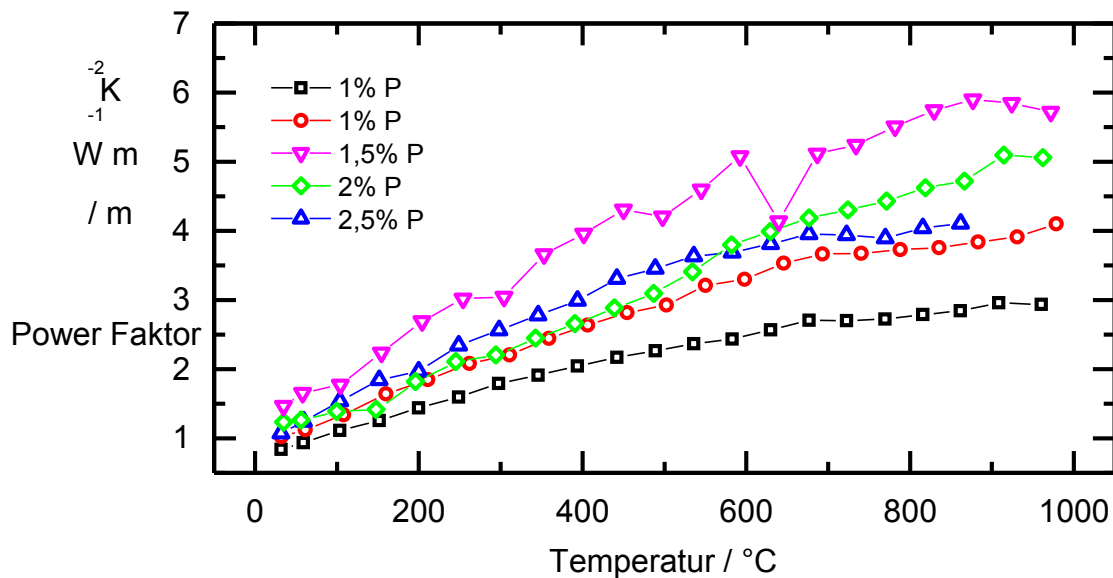


Abbildung 46: Power Faktor von Proben mit verschiedener Phosphorkonzentration. Es wird deutlich, dass die höchste Phosphorkonzentration nicht zum höchsten power Faktor führt, sondern sich der Kompromiss zwischen guter elektrischer Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizienten bei 1,5% Phosphor einstellt.

Wahrscheinlich ist, dass die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration über die Steigung der Seebeck-Kurve zu ungenau ist, um hier belastbare Aussagen zu treffen.

Für die Unterschiede bei den Proben mit 1% Phosphor zeigt sich dabei noch ein Einfluss der Prozessierung des Rohmaterials: Die schwarze Kurve entstammt dem ersten Versuch, eine Probe unter Inertgas zu behandeln, die rote Kurve wurde an einer Probe gemessen, bei der bereits Erfahrung mit inerter Behandlung der Probe vorlag<sup>34</sup>. Die Partikelgröße des Ausgangsmaterials war laut BET nahezu gleich.

Die Temperaturleitfähigkeit zeigt den umgekehrten Trend, wie die elektrische Leitfähigkeit: Das Mehr an Dotierstoffgehalt sorgt für stärkere Phononenstreuung und die Temperaturausbreitung wird behindert. Den gleichen Trend sieht man dann auch in der Wärmeleitfähigkeit.

Der beste Power-Faktor wurde bei einem Phosphorgehalt von 1,5 % gemessen, hier liegt die beste Balance zwischen (hoher) Thermospannung und (hoher) elektrischer Leitfähigkeit. Nur unwesentlich schlechter schneidet die Probe mit 2% Phosphor ab, hier liegen Thermospannung und elektrische Leitfähigkeit minimal unter der der besten Probe. Die beste elektrische Leitfähigkeit wurde für 2,5% Phosphor gemessen, hier ist die Thermospannung allerdings zu

<sup>34</sup> Dies führte zu einer nochmals verbesserten Abschirmung der Probe vor Sauerstoff.

stark reduziert, als dass die Probe Bestwerte beim Power-Faktor erreichen könnte. Die Power Faktoren der Proben mit 1% Phosphor liegen etwas unter denen der anderen Proben, hier ist die elektrische Leitfähigkeit zu niedrig, als dass die Proben von den guten Werten der Thermospannung profitieren könnten.

Die Bestwerte im Power Faktor lassen sich allerdings nicht 1:1 auf die Gütezahl übertragen. Hier stellt sich die Probe mit 2% Phosphor durch die Kombination von gutem Power Faktor und niedrigster Wärmeleitfähigkeit mit einem maximalem  $zT$  von 0,53 bei 970°C als die beste heraus. Bis etwa 600°C zeigt die Probe mit 2,5% Phosphor allerdings noch etwas bessere  $zT$ -Werte.

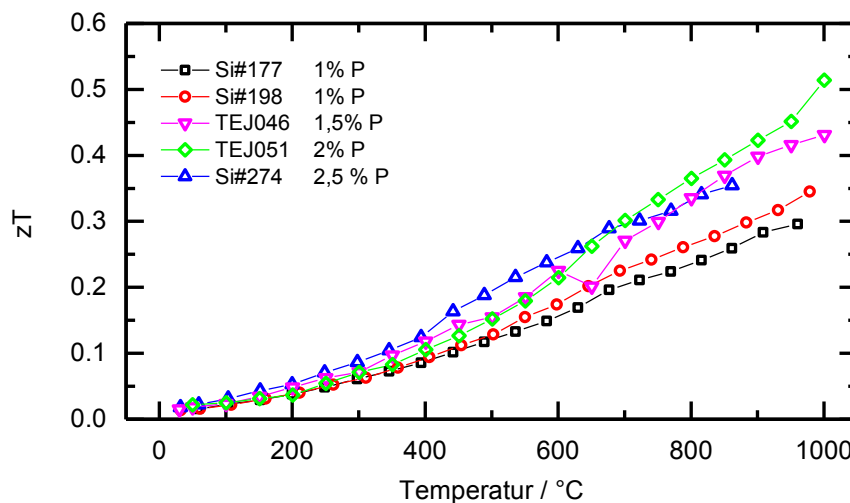


Abbildung 47: Thermoelektrische Gütezahl verschiedener Silizium-Proben mit unterschiedlichem Dotierstoffgehalt.

### 9.3.5 Vergleich der besten Si-Probe mit anderen Arbeiten

Um die Transportdaten der Proben aus meiner Arbeit einzuordnen, vergleiche ich sie mit anderen Arbeiten zu den thermoelektrischen Eigenschaften von Silizium. Ich ziehe hierzu die Probe TEJ051 mit dem höchsten  $zT$ -Wert zum Vergleich mit den anderen Daten heran.

Stranz et al. [97] fanden für  $1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Phosphor-dotiertes *Bulk-Silizium* Werte für den Seebeck-Koeffizienten um  $-300$  bis  $-350 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ . Diese passen gut zu den Werten der Proben dieser Arbeit, welche (bedingt durch die höhere Dotierung) etwas niedrigere Werte für den Seebeck-Koeffizienten aufweisen. Dadurch, dass bei den Proben in der Arbeit von Stranz das Löslichkeitslimit des Dotierstoffs nicht überschritten wird, zeigen diese Kurven auch keinen Knick.

Bux et al. [8] stellten *nanostrukturierte* Silizium-Proben her, in denen Nanopartikel aus einem Mahlprozess über Heißpressen verdichtet wurden. Diese Proben waren mit 2,5% Phosphor dotiert und zeigten Werte für den Seebeck-Koeffizienten zwischen  $-50$  bis  $-100 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$  bei Raumtemperatur (Probe TEJ051:  $-100 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ ). Bux' Messkurven zeigen denselben Knick in der Seebeck-Kurve, wie die Proben dieser Arbeit. Der Knick ist auf die Dotierstoffdynamik zurückzuführen, wie bereits diskutiert.

Stranz et al. fanden einen spezifischen Widerstand von  $5,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  [97] ( $181 \text{ S cm}^{-1}$ ) für ihre oben genannte Probe, der Wert liegt aufgrund der geringeren Dotierstoffkonzentration unter den Werten aller Nanoproben aus dieser Arbeit, die Probe TEJ051 hat bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa  $1200 \text{ S/cm}$ . Noch bessere Werte fanden Bux et al. mit  $5 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$  ( $2000 \text{ S cm}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur [8]. Ihre Proben haben 2,5% Phosphordotierung unter Zusatz von GaP, was die Löslichkeit des Phosphors in der Silizium-Matrix erhöhen soll. Für  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  ist bekannt, dass eine GaP-Dotierung die effektive Dotierung im Vergleich zu nur mit Phosphor dotiertem Material erhöht [98]. Bux et al. fanden allerdings keine Unterschiede zwischen ihren Proben mit und ohne Zusatz von GaP [8].

Die Wärmeleitfähigkeitswerte aus der Arbeit von Stranz liegen im Bereich von knapp  $120 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei ca.  $100^\circ\text{C}$  und sinken auf etwa  $45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $500^\circ\text{C}$ ; bei diesen Temperaturen ist die Wärmeleitfähigkeit der Nano-Silizium-Proben um etwa 75 bis 85%<sup>35</sup> (bei  $100^\circ\text{C}$ ) beziehungsweise etwa 49 bis 29 %<sup>36</sup> (bei  $500^\circ\text{C}$ ) gegenüber dem Volumenmaterial verringert, was die Fähigkeit der Nanostrukturen, die Wärmeleitung durch das Material zu unterdrücken, eindrucksvoll demonstriert. Die beste Probe TEJ051 hat bei  $100^\circ\text{C}$  etwa eine Wärmeleitfähigkeit von  $17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , der Wert sinkt auf etwa  $14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $500^\circ\text{C}$ .

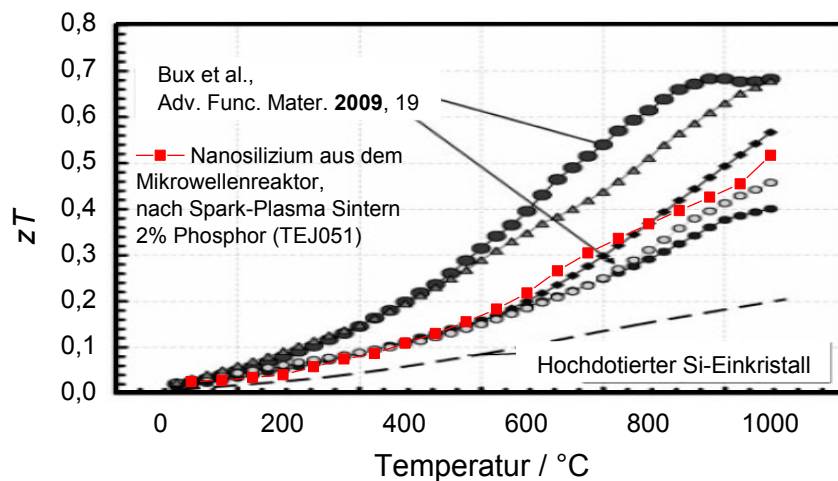


Abbildung 48: Vergleich der thermoelektrischen Gütezahl  $zT$  der Proben aus dieser Arbeit mit den besten Literaturwerten [8].

Die Wärmeleitfähigkeit der Nano-Silizium-Proben von Bux et.al liegt noch einmal deutlich unter denen unserer besten Proben, dies ist vermutlich auf die zusätzliche Streuwirkung auf Phononen durch GaP-Ausscheidungen und durch Kontaminationen<sup>37</sup> durch den Kugelmahlprozess zurückzuführen. Hierbei ist noch zu vermerken, dass in Bux' Arbeit keine Angaben über den verwendeten Wert für die spezifische Wärmekapazität gemacht werden. Dadurch ist die Vergleichbarkeit der Messdaten etwas eingeschränkt, auch wenn die Auswirkungen leicht unterschiedlicher Wärmekapazitäten gering bleiben.

<sup>35</sup> Etwa  $30\text{--}18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

<sup>36</sup> Etwa  $32\text{--}23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

<sup>37</sup> Abrieb von den Mahlkugeln und des Tiegelmaterials

Die  $zT$ -Werte für die Einkristall-Proben aus der Arbeit von Stranz übersteigen zu keinem Messpunkt den Wert von 0,05, was zum einen auf die geringe elektrische Leitfähigkeit durch geringe Dotierung (im Bereich von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) zurückzuführen ist, zum anderen auf die hohe Wärmeleitfähigkeit des Einkristalls. Die Proben von Bux et al. zeigen dagegen eine bessere Gütezahl als die Proben aus unserem Nano-Silizium. Der Verlauf mit der Temperatur ist in Abbildung 48 vergleichend dargestellt. Die höhere Güte der Proben von Bux ist primär auf deren geringere Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen.

### 9.3.6 Einfluss der Sinterparameter

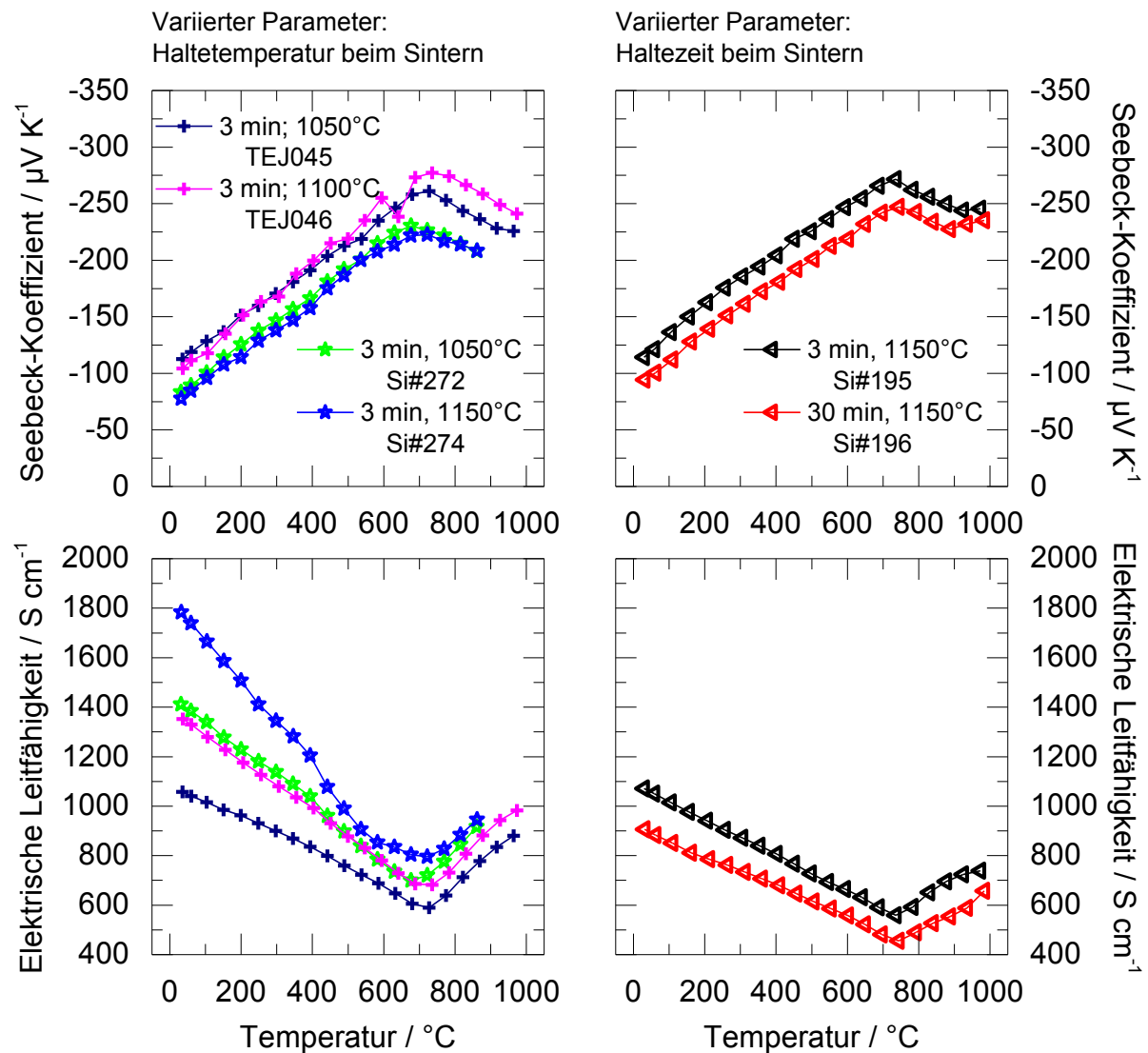


Abbildung 49: Einfluss der Sinterparameter auf Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit. Die Proben TEJ045 und TEJ046 (2 % Phosphor), Si#272 und Si#274 (2,5 % Phosphor) sowie Si#195 und Si#196 (1% Phosphor) wurden jeweils paarweise aus der gleichen Charge Nanopartikeln hergestellt. Messung: Julia Stötzel.

Um den Einfluss der Sinterparameter Höchsttemperatur und Haltezeit während des Sintervorgangs auf die Transportkoeffizienten zu beurteilen, wurden aus der gleichen Charge Nanopartikeln jeweils zwei Proben präpariert und ein Parameter der Sinterprozedur geändert. Bei den Proben TEJ045 und TEJ046 wurden unterschiedliche Haltetemperaturen (1050 und

1100°C) beim Sintern gewählt, ähnlich, wie bei den Proben Si#272 und Si#274 (1050 bzw. 1150°C). Die Einwaage (ca. 2 g), die Heiz- und Kühlrampe, der Druck (20 MPa) sowie die Haltezeiten bei Höchsttemperatur (3 min) wurden konstant gehalten.

Bei den Proben Si#195 und Si#196 wurden bei gleicher Haltetemperatur von 1150°C Haltezeiten von 3 und 30 min gewählt, die Einwaage (2 g), der Druck (20 MPa) und die Haltetemperatur (1150°C) wurden konstant gehalten.

Die Sintertemperatur zeigt minimalen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, siehe Abbildung 49. Der Seebeck-Koeffizient verändert sich nur wenig im Rahmen der Messungenauigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit steigt um ca.  $400 \text{ S cm}^{-1}$  von der Probe Si#272 zur Si#274 (1050 bzw. 1150°C) und um ca.  $300 \text{ S cm}^{-1}$  von der Probe TEJ045 zu TEJ046 (1050 bzw. 1100°C), welche jeweils aus demselben Ausgangsmaterial hergestellt wurden. Dies ist auf vermutlich auf eine Reduzierung der Anzahl von Korngrenzen und Kornwachstum zurückzuführen.

Eine Verlängerung der Sinterzeit von drei auf 30 min brachte keine positiven Effekte: Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit sind gegenüber der Probe mit kurzer Haltezeit sichtbar verschlechtert. Hier ist davon auszugehen, dass weite Teile des Dotierstoffs in das  $\text{SiO}_2$  diffundiert sind und so nicht mehr für den Transport zur Verfügung stehen.

Die Wärmeleitfähigkeit zeigt dagegen *keinen* eindeutigen Trend (Abbildung 50): Während im Fall der Proben TEJ045 und TEJ046 die Wärmeleitfähigkeit der heißer gesinterten Proben deutlich gestiegen ist, liegen die Kurven für die Proben Si#272 und Si#274 im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander, sodass ein Einfluss hier nicht festzustellen ist.

Auch die Haltezeit hat bei den untersuchten Proben keinen merklichen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Die Auswirkungen auf die thermoelektrische Gütezahl sind bis hin zu etwa 700°C gering. Bei höheren Temperaturen weist die bei 1100°C gesinterte Probe TEJ046 im Vergleich zu ihrem bei 1050°C gesinterten Pendant leicht verbesserte Werte für die thermoelektrische Güte  $zT$  auf, zurückzuführen auf leicht bessere Werte in allen drei Transportkoeffizienten.

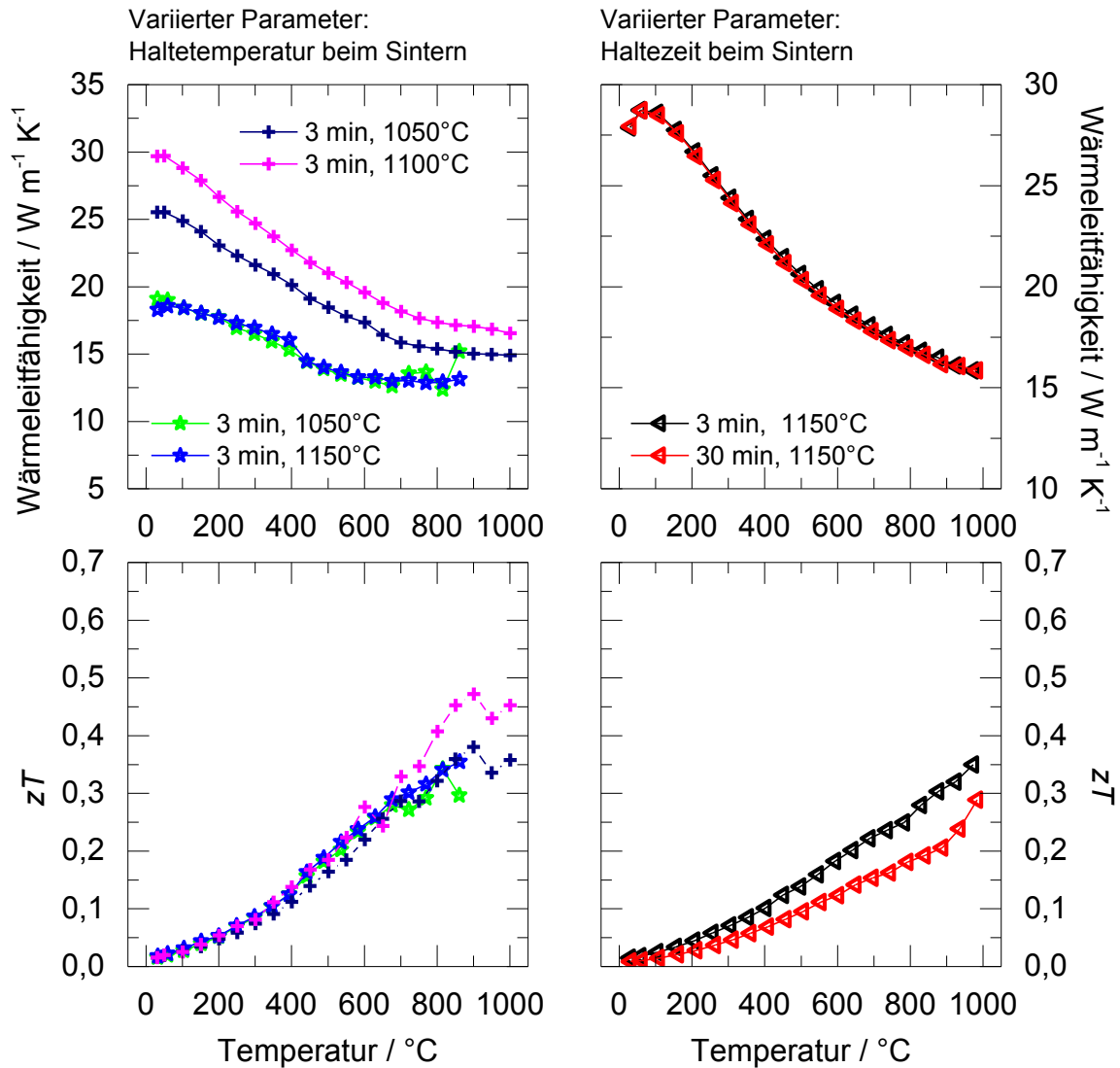


Abbildung 50: Einfluss der Sinterparameter auf Wärmeleitfähigkeit und  $zT$ . Die Haltezeit für alle Proben betrug 3 min bei der angegebenen Temperatur, mit der Ausnahme der Probe Si#196 (rote Dreiecke), die 30 min auf Maximaltemperatur gehalten wurde. Messung: Niklas Stein.

Die Proben Si#272 und Si#274 weisen kaum Unterschiede in der Gütezahl auf. Der höhere Seebeck-Koeffizient der weniger heiß gesinterten Probe Si#272 wird durch eine im Vergleich leicht höhere elektrische Leitfähigkeit der Probe Si#274 ausgeglichen. Die Wärmeleitfähigkeitswerte der beiden Proben sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich auf.

Die Proben Si#195 und Si#196 unterscheiden sich wieder deutlicher: Die Probe Si#196, die 30 min bei der Höchsttemperatur gehalten wurde, zeigt im Vergleich zur Probe Si#195 nahezu die gleiche Wärmeleitfähigkeit. Ihre Messwerte für elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient sind aber deutlich schlechter als bei der Si#195 – vermutlich aufgrund der Diffusion von Phosphor in das  $\text{SiO}_2$  – sodass die bessere thermoelektrische Güte der Probe Si#195 für die kurze Haltezeit spricht.



### 9.3.7 Fazit zum thermoelektrischen Transport in Silizium-Nanostrukturen

Ich habe gezeigt, dass der Gehalt an  $\text{SiO}_2$ , welcher aus der Oxidation der Nanopartikel beim Kontakt mit Luft entsteht, sich bei längerer Exposition negativ auf die thermoelektrische Güte auswirkt. Die beste Gütezahl  $zT$  von 0,51 bei  $960^\circ\text{C}$  wurde mit einer Silizium-Probe erzielt, die mit 2% Phosphor dotiert wurde. Eine höhere Sinter Temperatur bei ansonsten beibehaltenden Material- und Sinterparametern führt zu einer minimal besseren Gütezahl. Die Verlängerung der Haltezeit während des Sinterns dagegen brachte eine Verschlechterung der Güte.

## 9.4 Germanium-Nanopartikel

### 9.4.1 Motivation

Die Synthese von Nanopartikeln aus reinem Germanium dient dazu, eventuelle Unterschiede zur Herstellung von Silizium-Nanopartikel aufzuzeigen und um Erfahrungswerte für die Herstellung von Silizium-Germanium-Legierungen sowie Silizium-Germanium-Kompositmaterialien zu sammeln.

### 9.4.2 Synthese

Germanium-Nanopartikel werden durch die Plasmapyrolyse von Monogerman ( $\text{GeH}_4$ ) analog zum Herstellungsprozess der Silizium-Nanopartikel hergestellt. Wenige Artikel sind zum Zeitpunkt der Arbeit über die Pyrolyse von German einsehbar.

### 9.4.3 Röntgendiffraktometrie

Abbildung 51 zeigt das Röntgen-Diffraktogramm einer Probe aus Germanium-Nanopartikeln. Der Vergleich der Positionen der Glanzwinkel mit den Daten aus der Literatur [99] liefert gute Übereinstimmung. Die Verbreiterung der Reflexe ist durch die Kristallgröße im Nanometerbereich bedingt.

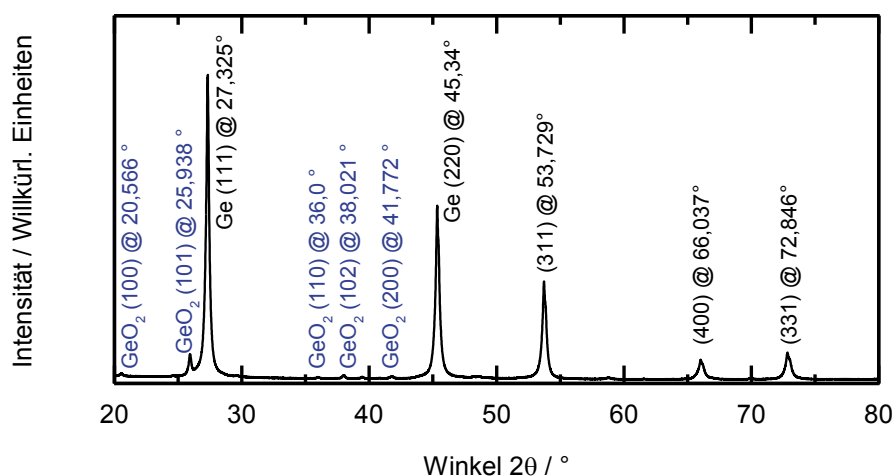


Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm von Germanium-Nanopartikeln

Zusätzlich zum Germanium wurde eine weitere Phase detektiert, die dem  $\text{GeO}_2$  in der hexagonalen Modifikation [100] zugeordnet wird. Es ist ebenfalls kristallin und deshalb im Diffraktogramm in Form von charakteristischen Peaks vertreten (im Gegensatz zum amorphen Si), tritt aber aufgrund des geringen Massenanteils nur mit geringer Signalintensität auf. Die Signale des Germaniumoxids werden der oxidierten Oberflächenschicht zugeordnet.

Tabelle 10 zeigt die Literaturwerte und Messdaten der Germanium-Nanopartikel Probe aus Abbildung 51. Die Positionen der Reflexe stimmen im Rahmen der Winkelauflösung von  $0,05^\circ$  mit den Literaturwerten überein. Die relativen Intensitäten der Peaks liegen ebenfalls nah an den Werten aus der Literatur. Beides lässt darauf schließen, dass die Partikel sich als gut relaxierte Kristallstruktur ausbilden konnten. Die minimalen Abweichungen der Peaks sind vermutlich auf eine unvollständige Filterung der Kupfer  $K_\beta$ -Linie zurückzuführen, welche eine minimal verschobene Wellenlänge im Vergleich zur primär verwendeten  $K_\alpha$ -Linie aufweist und ebenfalls zum Beugungssignal beiträgt. Die weiteren gemessenen Peakpositionen (s. Tabelle 11) stimmen mit Literaturwerten des hexagonalen Germaniumdioxids überein. Dieses Germaniumoxid entsteht durch den Kontakt der Germanium-Nanopartikel mit der Luft.

Tabelle 10: Miller'sche Indizes, Positionen und relative Intensität der Röntgendiffraktometrieanalyse von Germanium. Die Literaturwerte stammen aus der Datenbank des Herstellers Panalytical, die Originalreferenz ist: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539, I, 18, (1951) [99].

Millerindex (Germanium)	Literatur [99] $2\theta / ^\circ$	Experiment $2\theta / ^\circ$	Literatur Rel. Intensität / %	Experiment Rel. Intensität / %
(111)	27,284	27,325	100	100
(220)	45,306	45,340	57	57,6
(311)	53,683	53,729	39	32,9
(400)	66,017	66,037	7	7,7
(331)	72,805	72,846	10	10

Tabelle 11: Miller'sche Indizes, Positionen und relative Intensität der Röntgendiffraktometrieanalyse von hexagonalem Germaniumdioxid. Die Literaturwerte stammen aus der Datenbank des Herstellers Panalytical, die Originalreferenz ist: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 8, 28 (1958).

Millerindex (Germaniumoxid)	Literatur $2\theta / ^\circ$	Experiment $2\theta / ^\circ$	Literatur Rel. Intensität / %	Experiment Rel. Intensität / %
(100)	20,543	20,566	21	15
(101)	25,964	25,938	100	100
(110)	35,951	36,0	11	6,2
(102)	38,0	38,021	22	14,1
(200)	41,806	41,772	18	9,5

### 9.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Abbildung 52 zeigt eine TEM-Aufnahme von Germanium-Nanopartikeln. Zu erkennen ist eine schmale Größenverteilung weich agglomerierter, sphärischer Partikel. Nebenstehend ist die

Auszählung der Partikelgrößenverteilung aus 122 Partikeln aus dem TEM-Bild gezeigt. An die Daten wird eine Lognormalverteilung mit 14 Größenklassen zu je 2,5 nm angepasst, die geometrische Standardabweichung beträgt  $\sigma = 0,275$  (d.h. 6 nm) und der Mittelwert 22,1 nm.

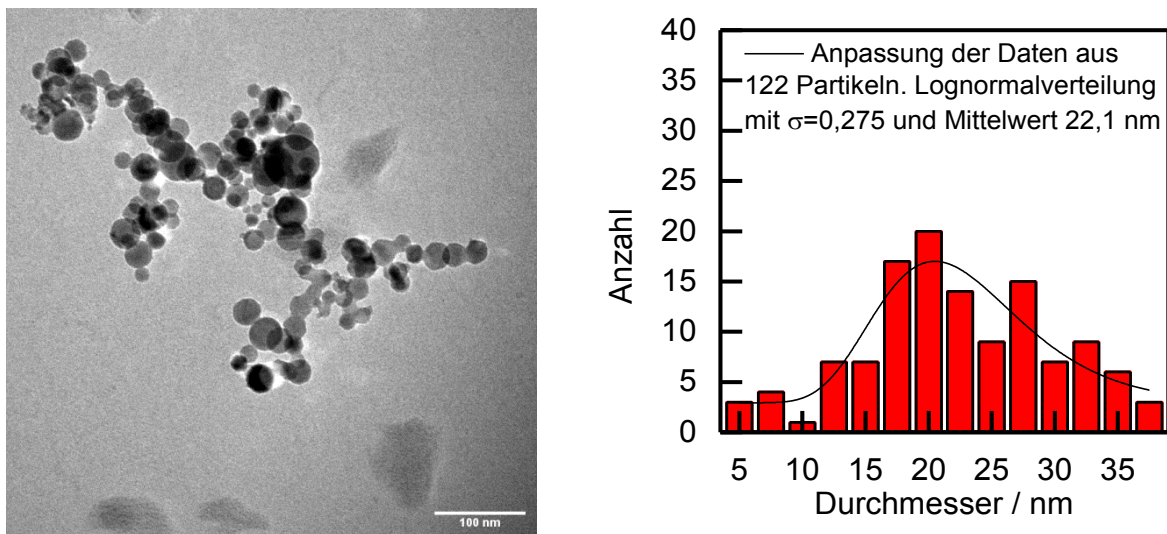


Abbildung 52: TEM-Aufnahme<sup>38</sup> von Germanium-Nanopartikeln und Histogramm der Partikelgröße.

### 9.4.5 Struktur der Sinterkörper

Reines Germanium weist – wie reines Silizium – eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf, sodass es – zumal es auch deutlich teurer ist – als Thermoelektrikum unattraktiv ist. Die thermoelektrischen Eigenschaften reinen Germaniums sind deshalb nicht im Fokus dieser Arbeit, entsprechend wurden daran keine Sinterexperimente durchgeführt.

## 9.5 Silizium-Germanium-Legierungen

### 9.5.1 Motivation

Es ist aus der Literatur [15, 16, 59] bekannt, dass die Wärmeleitfähigkeit von Silizium-Germanium-Legierungen deutlich unter der von reinem Silizium bzw. Germanium liegt. Wird Silizium mit Germanium legiert, so werden Germanium Atome im Siliziumgitter eingebaut. Auf die Wärmeleitfähigkeit hat dies massive Auswirkungen: Durch die Fluktuation der Atommasse innerhalb des Gitters wird die harmonische Ausbreitung der Phononen durch den Kristall gestört, die Phononen werden gestreut, die Wärmeleitfähigkeit sinkt. Gezeigt wurde dieser Effekt unter anderem von Dismukes et al. [59].

Im Hinblick auf eine mögliche Verbesserung der thermoelektrischen Güte bietet sich hier die Chance, die bereits durch Nanostrukturierung deutlich verbesserte (verringerte) Wärmeleitfähigkeit der Nano-Silizium-Proben durch die Legierung mit Germanium nochmals deutlich zu verbessern. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass mittels Gasphasensynthese Nanopartikel mit präzise einstellbaren Anteilen an Silizium und Germanium synthetisiert werden können und dass ihre thermoelektrische Güte reinen Silizium-Proben überlegen ist.

<sup>38</sup> Bildnachweis: Helge Grimm

### 9.5.2 Synthese

Zur Synthese von Silizium-Germanium-Legierungen wird ein Gemisch aus den Prekursoren Silan und German im Mikrowellenplasmareaktor pyrolysiert. Nach dem bereits beschriebenen Verfahren werden Nanopartikel aus der Legierung hergestellt. Die Anteile an Silizium und Germanium können dabei über die Prekursormassenströme in den Reaktor präzise eingestellt werden. Die Partikel werden durch die Zugabe des Prekursors Phosphin zum Silan-German-Gemisch mit Phosphor dotiert.

### 9.5.3 Röntgendiffraktometrie

Um zu prüfen, ob die Partikel sich als Legierung ausbilden und ob die gewünschte Zusammensetzung während der Synthese erreicht wurde, werden die Proben einer XRD-Analyse unterzogen. Diese ist zusammen mit Vergleichsdaten für Silizium und Germanium in Abbildung 53 zu sehen.

Die Gitterkonstante  $a$  sollte sich nach Vegards Gesetz (siehe [101]) für dieses einfache kubische Kristallsystem linear mit der Zusammensetzung der Legierung ändern. Für  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -Legierungen gilt nach [102]:  $a(x) = 5,6579 - 0,2269x$ . Die Gitterkonstanten, die aus der Analyse der Röntgendiffraktometriedaten errechnet werden, sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

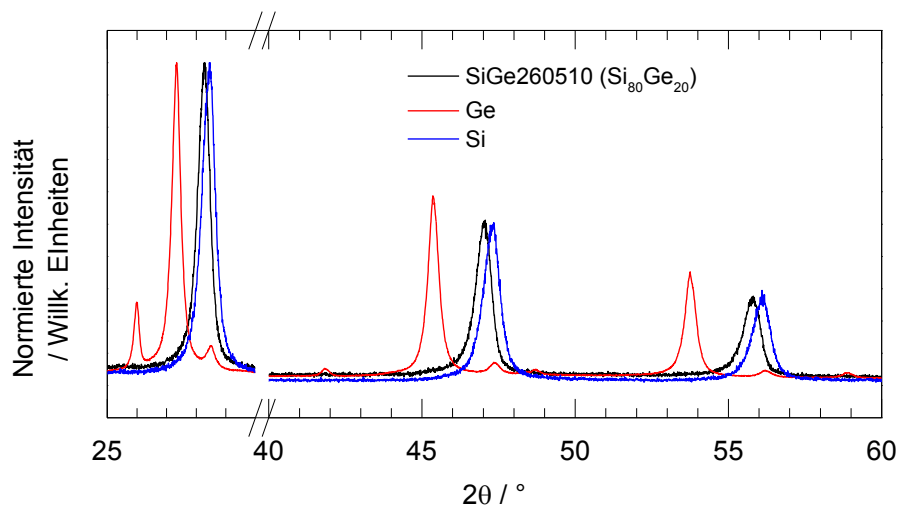


Abbildung 53: Vergleich der Röntgendiffraktogramme je einer Silizium-, Germanium- und Silizium80 Germanium20-Probe. Zu sehen ist die Verschiebung der Peaks vom Silizium ausgehend zu kleineren Winkeln mit steigendem Germaniumanteil in der Probe.

Experimentell wurde gefunden, dass Vegards Gesetz für Silizium-Germanium-Legierungen nicht streng gültig ist [103], die gemessenen Gitterkonstanten waren in den meisten Fällen etwas kleiner, als die berechneten (vergleiche Tabelle 12). Dies tritt auf, wenn ein Element der Legierung größere Atome und gleichzeitig kleinere elastische Konstanten aufweist als das andere [103]. E-Modul, Schubmodul und Kompressionsmodul liegen für Silizium bei 98, 33 und 320 GPa und für Germanium bei 81, 31 und 70 GPa [51]. Die Atomdurchmesser liegen bei 110 und 125 pm, laut periodensystem.info, somit ist der oben genannte Fall eingetreten.

Tabelle 12: Gitterkonstanten von Si, Ge und zwei SiGe-Proben und ihre Entsprechungen aus der Literatur.

	GeMW100809 (Ge <sub>100</sub> )	SiGe260510 (Si <sub>80</sub> Ge <sub>20</sub> P <sub>0,8</sub> )	SiGe170212 (Si <sub>95</sub> Ge <sub>5</sub> P <sub>0,95</sub> )	SiMW121112 (Si <sub>100</sub> P <sub>1</sub> )
Gitterkonstante aus XRD / nm	0,5660	0,5467	0,5445	0,5435
Literaturwert Gitterkonstante / nm	0,56579 [102]	0,5476 (berechnet nach [102])	0,5442 (berechnet nach [102])	0,5431 [103]

Die im Experiment ermittelte Gitterkonstante für die Legierung mit 20% Germanium liegt nah an dem errechneten Wert, ebenso wie die der Legierung mit 5% Germanium. Erstere liegt wie nach [103] vorausgesagt etwas unter dem theoretisch berechneten Wert. Für die Legierung mit 5% Germanium zeigen die Daten nahezu Übereinstimmung auf, die Abweichung liegt innerhalb der Messunsicherheit des Instruments, weil der Germaniumanteil recht gering ist. Die Werte der Gitterkonstanten für reines Silizium und reines Germanium liegen aufgrund der Oberflächenrelaxation der kleinen Nanopartikel leicht über den Literaturwerten. Die Analyse dieser Daten liefert den ersten starken Hinweis, dass die beabsichtigte Herstellung von Silizium-Germanium-Nanopartikeln *als Legierung* erfolgreich ist. Weitere Analysen auf der Nanoskala folgen im nächsten Abschnitt.

#### 9.5.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Während der TEM-Analyse der SiGe-Legierung (Abbildung 54a) wurden wie bei den reinen Materialien Silizium und Germanium sphärische Partikel gefunden, welche eine enge Größenverteilung aufweisen und agglomeriert sind. Abbildung 54b) zeigt den Rückstreukontrast einer STEM-Aufnahme, die innerhalb einzelner Partikel keine Kontrastunterschiede aufzeigt, was auf eine homogene Elementverteilung schließen lässt. Abbildung 54c) zeigt eine Übersichtsaufnahme und d) ein EDX-Spektrum aus diesem Aufnahmebereich, dessen Auswertung ein Verhältnis von 78% Silizium zu 22% Germanium ergab.

Dieses Ergebnis bestätigt (innerhalb der Messtoleranz des EDX) die über die Massenströme der Prekursoren eingestellte Zusammensetzung von Silizium:Germanium = 80:20. Weiter zeigt das EDX-Spektrum Signale des Dotierstoffs Phosphor sowie Spuren von Sauerstoff, die durch den Kontakt der Partikel mit Luft auf die Probe gelangt. Die Signale des Kupfers und Kohlenstoffs sind auf das TEM-Netz zurückzuführen, welches aus eben diesen Elementen gefertigt ist.

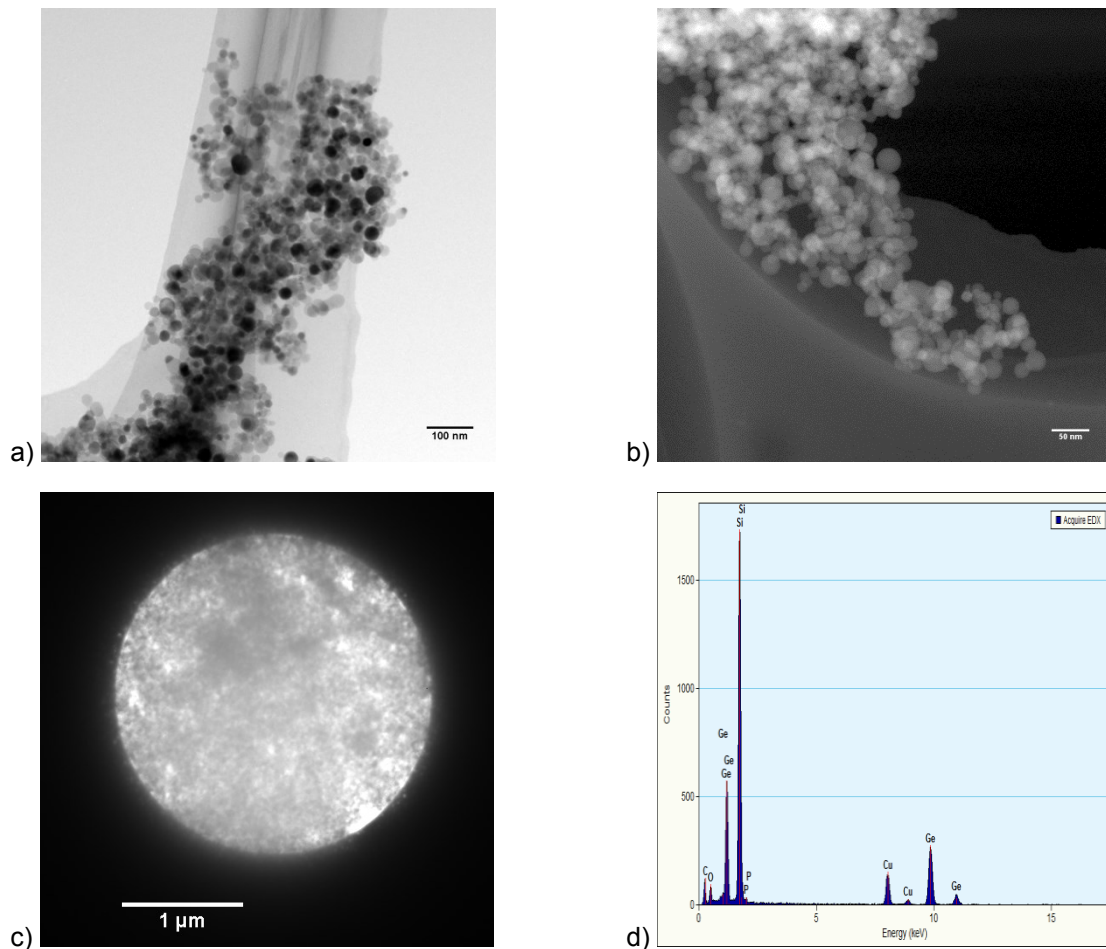


Abbildung 54: SiGe260512 (Soll: 80% Si) a) Hellfeld TEM Aufnahme, b) STEM-Kontrast, c) Messfeld für EDX-Analyse d) EDX-Analyse der Partikel<sup>39</sup>.

### 9.5.5 Infrarotspektroskopie

Abbildung 55 zeigt das Spektrum aus der Infrarotanalyse der SiGe-Partikel. Auffällig ist hier die starke Ausprägung der Si-O- und Ge-O Banden bei 1200 bis 600  $\text{cm}^{-1}$ . Das gezeigte Spektrum wurde deutlich zeitnaher nach der Synthese aufgenommen, als das Silizium-Spektrum in Abbildung 30.

Beide zeigen ähnlich starke Absorption im Bereich der Schwingungen des Silizium-Oxids, was auf eine erhöhte Oxidationsempfindlichkeit der Legierung im Vergleich zu reinem Silizium schließen lässt.

Die Schwingungen des H-Si-O<sub>3</sub> und Si-H<sub>x</sub> sind ähnlich stark ausgeprägt wie beim Silizium-Spektrum. Die Legierung zeigte noch ein zusätzliches Signal, was H-Si-Si<sub>2</sub>-O-Schwingungen zugeordnet wurde.

Die Tatsache, dass das Signal H-Si-Si<sub>2</sub>-O bei einem an reinen Silizium-Nanopartikeln gemessenen Spektrum fehlt, legt nahe, dass diese Verbindung weniger stabil über die Zeit ist. Weitere Signale wurden Reflexionen des Anregungslasers und Spuren von Wasser in der Restatmosphäre während der Analyse zugeordnet.

<sup>39</sup> Bildnachweis: Ralf Theissmann

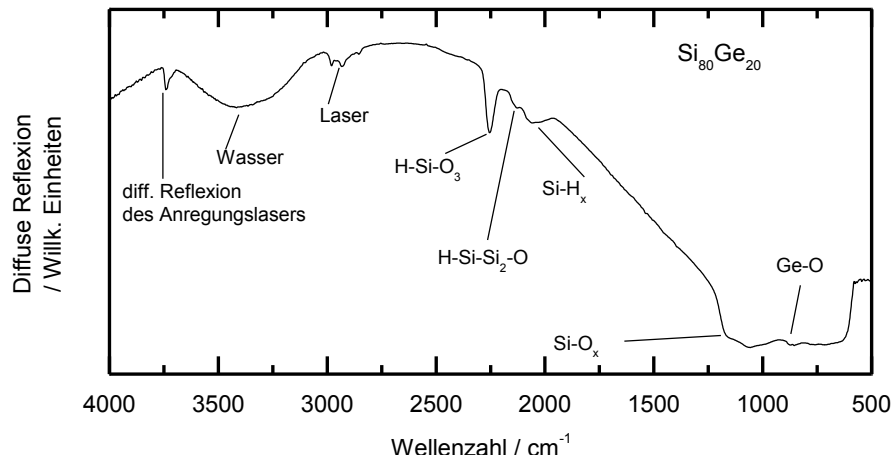


Abbildung 55: Infrarotspektroskopie<sup>40</sup> an Silizium-Germanium-Nanopartikeln. Ähnlich wie beim Silizium ist die Ausbildung von Si- und Ge-Oxid an der Partikeloberfläche im Spektrum zu sehen.

### 9.5.6 Sintern von Silizium-Germanium-Legierungen

Die Nanopartikel-Legierungen<sup>41</sup> wurden ebenfalls durch SPS zu einem nanostrukturierten Festkörper verarbeitet. Die Proben wurden mit 100°C/min aufgeheizt und die Maximaltemperatur für 3 min gehalten, bevor sie mit 100°C/min abgekühlt wurden. Für das Versintern der Probe SiGe#15 mit 20% Germanium in der Legierung wurde eine geringere Sinter Temperatur gegenüber der Probenserie gewählt (960°C), um der im Vergleich zu reinem Si verringerten Schmelztemperatur der Legierungen Rechnung zu tragen.

### 9.5.7 Fazit zu Silizium-Germanium-Legierungen

Über die gemeinsame Pyrolyse von Silan, German und Phosphin konnten Nanopartikel aus Silizium-Germanium-Legierungen hergestellt werden. Die Zusammensetzung kann präzise über die Prekursorgasströme kontrolliert werden.

## 9.6 Silizium-Germanium-Komposite

### 9.6.1 Motivation

Die Gasphasensynthese bietet eine elegante Möglichkeit, Nanokompositmaterialien in der Gasphase herzustellen. Nanokomposite sind Verbundwerkstoffe mit mindestens zwei nanoskaligen Komponenten. Das Nanokomposit weist Werkstoffeigenschaften auf, die von denen der einzelnen Komponenten verschieden sind.

Auf diese Weise können entweder die Eigenschaften in einem Material kombiniert werden. Im vorliegenden Fall werden Germanium-Nanopartikel als zusätzliche Phase in eine Silizium-Matrix eingebaut. Dabei soll ausgenutzt werden, dass Silizium und Germanium deutlich unterschiedliche Phononenmoden, aber sehr ähnliche elektrische Transporteigenschaften auf-

<sup>40</sup> Messung: Robert Bywalez

<sup>41</sup> Die Legierungen tragen die Bezeichnung SiGe.

weisen. Die Wärme tragenden Phononen werden dabei an den Grenzflächen zwischen den Silizium- und Germanium-Nanopartikeln gestreut, während der Transport der Elektronen an den Materialgrenzen nur geringfügig gestört wird.

Auf diese Weise soll ein Material geschaffen werden, welches einen im Vergleich zum reinen Silizium und zu Si-Ge-Legierungen fast ungestörten elektrischen und einen thermisch massiv gestörten Transport aufweist. Ist dieses Ziel erfüllt, steht ein Kompositmaterial mit einer im Vergleich zu reinem Silizium und zu Si-Ge-Legierungen deutlich verbesserten thermoelektrischen Güte zu Verfügung. Von dieser neuen Konfiguration als Kompositmaterial wird eine massive Steigerung der thermoelektrischen Güte erwartet, als es bei der einfachen Ausbildung einer Legierung der beiden Elemente der Fall ist.

### 9.6.2 Synthese

Für das Ziel, eine homogene Mischung von Siliziumpartikeln (mit 1%<sub>at</sub> Phosphor) und Germaniumpartikeln auf der Nanoskala zu erreichen, werden diese separat in zwei räumlich miteinander verbundenen Mikrowellenplasmen synthetisiert. Stromabwärts der Partikelbildungszone werden beide Partikelsorten durch Zusammenleitung der Gasströme noch in der Gasphase miteinander gemischt. Nach der Auftrennung des Aerosols am Filterabscheider wird bereits die Realisierung des Komposits erwartet. Die Untersuchung des Materials erfolgt wie bereits am Silizium ex-situ mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie. Das Kompositmaterial wird dann mittels SPS zu einem dichten Volumenkörper versintert. Es wird untersucht, inwieweit das Komposit erhalten bleibt und wie sich die thermoelektrischen Kennzahlen vor allem im Vergleich zu den einfacher herzustellenden Legierungen verändern.

Tabelle 13: Syntheseparameter für Silizium-Germanium-Nanokompositmaterialien

Komposit	Druck / mbar	Fluss Silan / sccm	Fluss German / sccm	Leistung Mikrowelle Silan / W	Leistung Mikrowelle German / W
Si-Ge160311	70	40	10	1200	400
Si-Ge250511	60	32	8	1500	500

Dass auf diese Weise kann ein homogenes Gemisch aus zwei Sorten Partikeln realisiert werden kann, wird in den folgenden Absätzen gezeigt. Die Herstellung eines homogenen Partikelgemischs ist *nach* dem Abfiltern des Aerosols nur schwer bis gar nicht zu realisieren, da sich die Partikel, sobald sie abgeschieden und in Pulverform gesammelt werden, zu Agglomeraten verbinden und dadurch nur noch eine Mischung der Agglomerate auf der Mikrometerskala, nicht mehr der einzelnen Partikel auf der Nanometerskala möglich ist.

### 9.6.3 Röntgendiffraktometrie

Die Partikel wurden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) auf das Vorliegen beider Phasen hin untersucht, das Diffraktogramm ist in Abbildung 56 dargestellt, beide Phasen Silizium und Germanium liegen nebeneinander vor. Eine Rietveld-Analyse mit dem Programm MAUD ergab eine mittlere Kristallitgröße von 22 nm für Silizium und 34 nm für Germanium, sowie ein Gewichtsanteil von ca. 80% Silizium und 20% Germanium. Dies ent-



spricht ca. 91%<sub>at</sub> Silizium. Das während der Synthese eingestellte molare Verhältnis der Prekursoren Silan und German betrug 80:20, somit weicht das Resultat von der beabsichtigten Mischung ab. Die Gründe sind hier in den unterschiedlichen Strömungsverhältnissen bis zum Zusammenführen der beiden Abgasströme zu suchen: Der Zusatz-Plasmareaktor, in dem die Germaniumpartikel hergestellt wurden, wurde so betrieben, dass die Strömungsrichtung in der Horizontalen lag, was durch die Konvektion des heißen Gases dazu führte, dass im Vergleich zum Hauptreaktor ein größerer Anteil an Partikeln bereits vor der Zusammenführung der Teilgasströme am Quarzrohr abgeschieden wurde. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Rohrdurchmesser, Düsen und Mikrowellenresonatoren verwendet, was durch unterschiedliche Strömungsverhältnisse und Temperaturprofile ebenfalls Einfluss auf die Erzeugung und den Transport der Partikel hat.

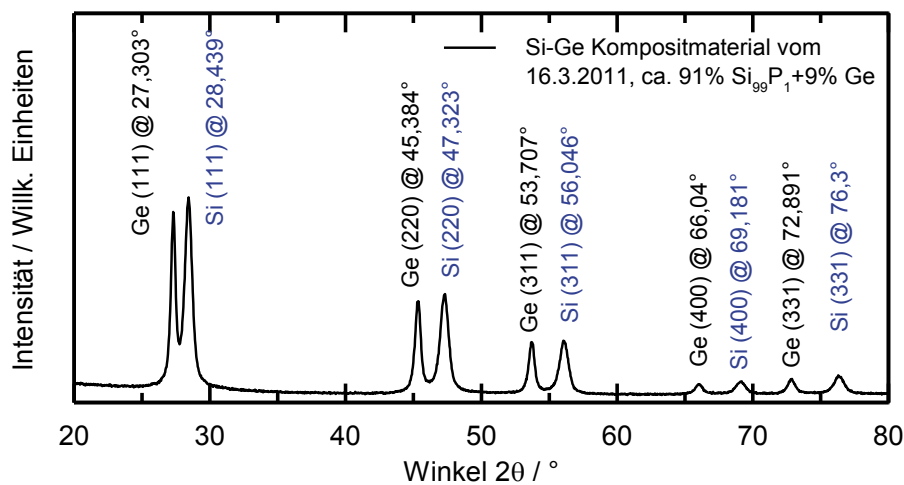


Abbildung 56: Röntgendiffraktogramm des Silizium-Germanium-Nanopartikelkomposits von 16.3.2011. Zu sehen sind Reflexe beider Phasen.

## 9.6.4 Transmissionselektronenmikroskopie

In einer TEM-Untersuchung wird die Mischung der Partikel auf der Nanoskala im Folgenden gezeigt. Bereits im normalen Hellfeldmodus zeigt sich (Abbildung 57), dass hier zwei Sorten Partikel vorliegen: Kleinere, welche einen geringen Kontrast zum Netz zeigen und größere mit deutlicherem Kontrast.

Ähnliches zeigt sich im STEM-Modus, welcher wegen der Rückstreudetektion stark sensitiv auf Partikelgröße und Ordnungszahl des Elements ist. Daraus kann bereits ohne Elementaranalyse geschlossen werden, dass die großen, hellen Partikel aus Germanium bestehen, während die kleinen, kontrastschwächeren Partikel aus Silizium bestehen. Um einen Einfluss der Partikelgröße als alleinige Ursache für die Kontrastunterschiede auszuschließen, wurde zusätzlich eine Elementaranalyse ausgeführt. In Abbildung 57 (rechts) sind zwei Rechtecke zu sehen, welche die Messfelder anzeigen, in denen jeweils eine EDX-Analyse vorgenommen wurde, welche die Annahmen bezüglich der Partikelzuordnung bestätigt.

Mit diesen Analysen wurde gezeigt, dass das Ziel, ein auf der Nanoskala wie auf der Makroskala gemischtes und somit sehr homogenes Nanopartikelkomposit herzustellen, erreicht

wurde. Eine zweite Charge des Komposits wurde mit leicht veränderten Parametern hergestellt, die XRD-Analyse ergab Anteile von ca. 60%  $\text{Si}_{99}\text{P}_1$  und 40% Ge.

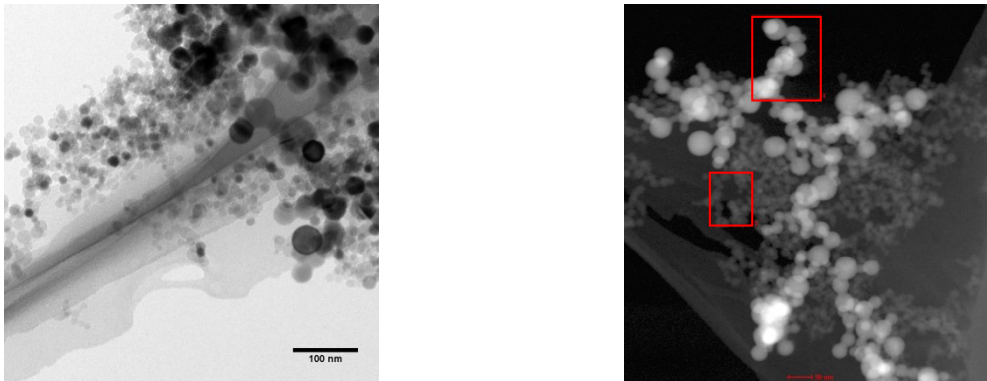


Abbildung 57: Links: TEM-Hellfeldabbildung des Kompositmaterials Si-Ge160311; Rechts STEM-Abbildung desselben Materials, rot eingezeichnet sind die Messfelder, in denen jeweils eine EDX-Analyse vorgenommen wurde<sup>42</sup>.

### 9.6.5 Sintern von Silizium-Germanium-Kompositen

Die Partikelkomposite<sup>43</sup> werden, wie die reinen Silizium-Partikel und die Legierungen, mittels Spark-Plasma Sintern verdichtet und zu einem nanostrukturierten Festkörper verarbeitet. Die XRD-Untersuchung in Abbildung 58 zeigt, dass für die Probe Si-Ge#93 die vollständige Koexistenz von Silizium und Germanium in nanopartikulärer Form nach dem Sintern nicht mehr gegeben ist, lediglich der stärkste Germanium (111)-Peak ist erhalten geblieben. Für eine Probe, in der ein Gefüge aus zufällig orientierten Körnern beider Phasen vorliegt, ist ein Diffraktogramm zu erwarten, welches die gleichen Kristallorientierungen zeigt, wie im zugehörigen Pulvermaterial. Das Fehlen aller Reflexe bis auf den (111)-Reflex ist darauf zurückzuführen, dass das Germanium während des Sinterns aufschmilzt und in einer Vorzugsrichtung rekristallisiert, wenn die Schmelze abkühlt. Dies kommt dadurch zustande, dass der Schmelzpunkt des Germaniums (938,3°C) [104] beim Sintern überschritten wurde und während des Sinterns wahrscheinlich eine Flüssigphase aus Germanium vorlag. Im Vergleich dazu wird der Schmelzpunkt des Siliziums (1414°C) [104] nicht überschritten, sodass es für diesen Teil des Materials nur zu einem Aufschmelzen der Oberflächenschichten, nicht zum Aufschmelzen des Volumens der Nanopartikel kommt. Die statistische Orientierung der Kristallite aus dem Pulvermaterial kann nach dem Sintern nicht mehr vorgefunden werden.

Aus Abbildung 58 wird an den schmaler gewordenen Reflexen deutlich, dass die Kristallitgröße nach dem Sintern deutlich angestiegen ist. Für das Silizium wurde vor dem Sintern ein Wert von 22 nm errechnet, für Germanium sind es 34 nm. Nach dem Sintern betrug die Kristallitgröße 88 nm, gemessen an den Silizium-Peaks. Der verbliebene Peak des Germaniums ist nach dem Sintern zu kleineren Beugungswinkeln verschoben (26,701 statt 27,302°), was darauf hindeutet, dass das Material unter Zugstress steht und nicht relaxiert ist.

<sup>42</sup> Bildnachweis: Ralf Theissmann

<sup>43</sup> Die Komposite tragen die Bezeichnung Si-Ge.

Auch die Röntgenbeugungsmessung an der zweiten Probe Si-Ge#130 zeigt keine Hinweise auf die Anwesenheit von statistisch orientierten Germaniumkristalliten. Es ist möglich, mit einem Zwei-Mikrowellen-Plasma-Aufbau Nanopartikelkomposite zu erzeugen, diese bleiben aber nach dem Sintern nicht erhalten, sondern bilden sich durch Aufschmelzen und Rekristallisieren um. Die Auswirkungen auf die Transportdaten werden im folgenden Kapitel diskutiert.

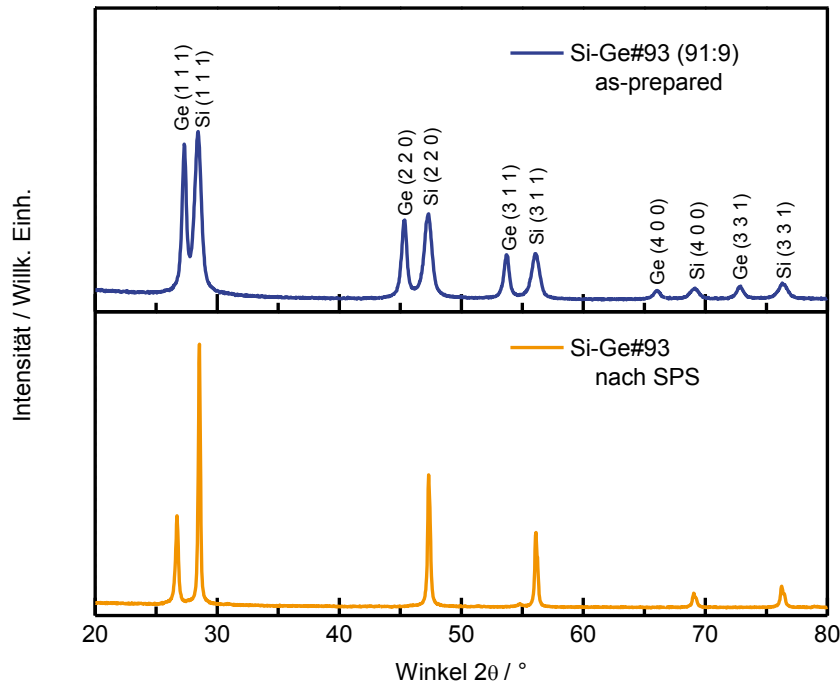


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramm der Probe Si-Ge #93 als Pulver und nach dem Sintern.

### 9.6.6 Fazit zur Herstellung von Silizium-Germanium-Nanokompositen

Ich habe gezeigt, dass der Versuch der Synthese von Kompositen aus Silizium- und Germaniumnanopartikeln erfolgreich war. Die Partikel sind auf der Makro- wie auf der Nanoskala gemischt. Die Einstellung des Mischverhältnisses gestaltet sich aufgrund der unterschiedlichen Reaktorgeometrien schwieriger, als bei der Herstellung der Legierungen.

## 9.7 Thermoelektrischer Transport an gesintertem Silizium-Germanium

Die thermoelektrische Güte kann, wie im Kapitel 2 diskutiert, durch den Zusatz von Germanium verbessert werden. Der „klassische“ Weg besteht darin, die Germanium-Atome substitutionell in das Siliziumgitter einzubauen, eine Möglichkeit, die nicht nur in Nanomaterialien anwendbar ist, sondern auch in Einkristallen. Eine zweite Möglichkeit, die nanopartikuläre Ausgangsmaterialien voraussetzt, ist die Herstellung von Kompositmaterialien. Dafür werden aus Silizium-Nanopartikel und Germanium-Nanopartikel auf der Größenskala der Nanopartikel gemischt. Diese Partikelkomposite werden im Kapitel 9.6 diskutiert.

Tabelle 14 fasst einige Eigenschaften der hergestellten SiGe-Legierungen und Si-Ge-Komposite zusammen. Es wurden Legierungen (SiGe#15 und SiGe#84) mit 20 bzw. 5%<sub>mol</sub> Germanium und Komposite (Si-Ge#93 und Si-Ge#130) mit 9 bzw. 40%<sub>mol</sub> Germanium hergestellt. Die Proben unterscheiden sich aufgrund der vorgemischten Prekursoren leicht in ihrem Phosphorgehalt. Bei den Legierungen wurde die Sintertemperatur bei der Probe mit höherem Germaniumgehalt von 1050 auf 1000°C verringert, um den niedrigeren Schmelzpunkt zu kompensieren.

Tabelle 14: Zusammensetzung und Sintertemperatur der Silizium-Germanium-Proben.

Legierung	Germanium-Anteil	Dotierung	Sintertemperatur	Dichte (*berechnet)
SiGe#15	20% <sub>mol</sub>	0,8% Phosp.	1000°C	3 g cm <sup>-3</sup> [92] (*2,93 g cm <sup>-3</sup> )
SiGe#84	5% <sub>mol</sub>	0,95% Phosp.	1050°C	(2,48* g cm <sup>-3</sup> )
Komposit	Germanium-Anteil	Dotierung	Sintertemperatur	Dichte (*berechnet)
Si-Ge#93	9% <sub>mol</sub>	0,9% Phosp.	1050°C	(2,6* g cm <sup>-3</sup> )
Si-Ge#130	40% <sub>mol</sub>	0,6% Phosp.	1050°C	(3,53* g cm <sup>-3</sup> )

### 9.7.1 Transportdaten der Si-Ge-Komposite und SiGe-Legierungen

Abbildung 59 zeigt die Transportdaten aller hier untersuchten Silizium-Germanium-Proben. Alle Proben wurden kurzzeitig an Luft gehandhabt. Die *Seebeck*-Kurven zeigen hier keinen schlüssigen Trend; die Germanium-reichen Proben weisen den Knick in den Messkurven, der durch den Phosphor-Einbau in das Gitter entsteht, bei höheren Temperaturen auf als reines Silizium und die Germanium-armen Proben. Die germaniumreichen Proben zeigen den höchsten Seebeck-Koeffizienten, begründet durch die abnehmende Dotierstoffkonzentration von 0,95 auf 0,6%.

Die *elektrische Leitfähigkeit* zeigt ebenfalls kein völlig schlüssiges Bild. Zunächst wird deutlich, dass die Proben mit hohem Germaniumanteil eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit aufweisen als Proben mit geringerem Anteil. Dieser Trend ist zum einen aus der Herstellung der Partikel zu erklären. Für die Synthese standen zwei Kanäle zum Mischen der Prekursoren zur Verfügung, wobei nur der Silan-Gasstrom Phosphin als Dotierstoff-Prekursor enthält. Als Prekursoren standen German (10% in Argon) und Silan (10% in Argon + 0,1% Phosphin) zur Verfügung. Die Beimischung von German zu der Silan-Phosphin-Mischung verringert entsprechend die Fraktion des Phosphin im Gemisch und damit den Anteil des Phosphors im Produkt, was sich in einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit (SiGe#15 im Vergleich zu SiGe#84, Si-Ge#93 im Vergleich zu Si-Ge#130) niederschlägt. Sieht man Germanium als Verunreinigung in Silizium an, lässt sich daraus argumentieren, dass die Ladungsträgermobilität in den Proben mit wachsendem Germanium-Anteil verringert wird (vergleiche [55]) und somit auch die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmendem Ge-Gehalt sinkt.

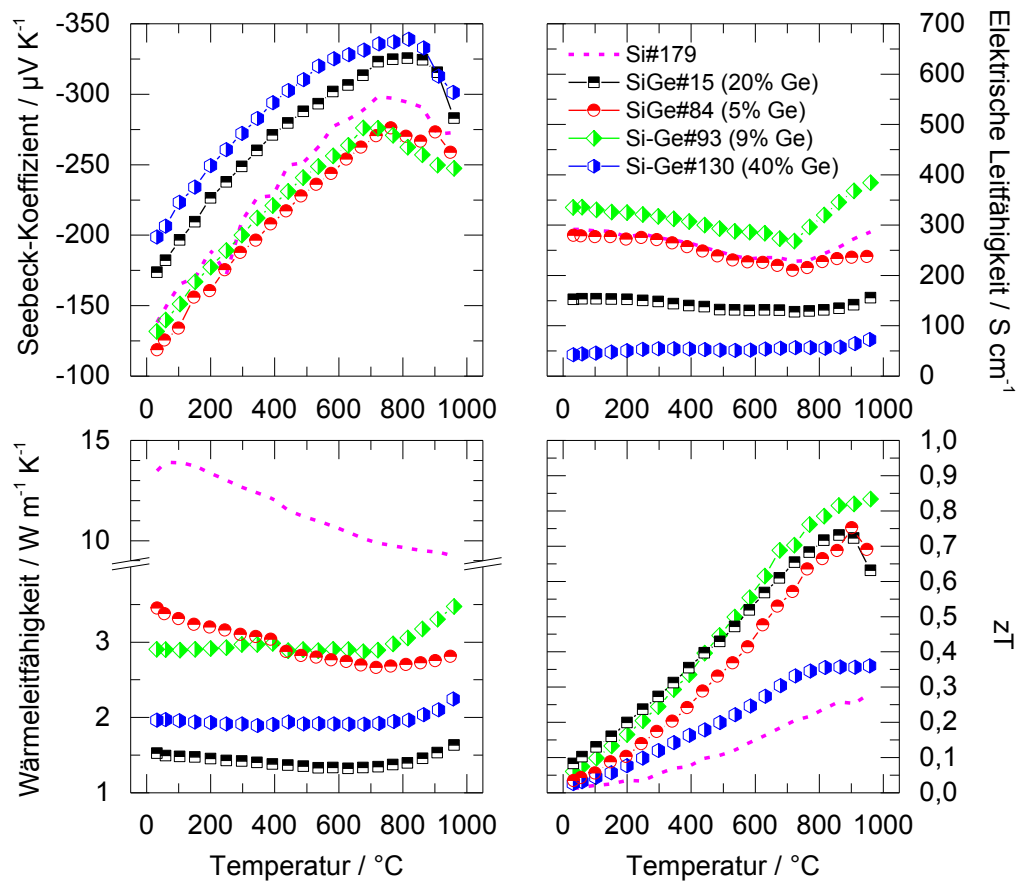


Abbildung 59: Vergleich einiger Silizium-Germanium-Proben: Schwarz und Rot sind Proben aus legierten Silizium-Germanium-Partikeln dargestellt, grün und blau Proben aus Silizium-Germanium-Partikelkompositen. Als Vergleich ist eine Silizium-Probe mit 1% Phosphor eingezeichnet. Messung: Niklas Stein.

Insbesondere bei dem Komposit Si-Ge#130 (40%<sub>at</sub> Germanium, 0,6%<sub>at</sub> Phosphor) führen diese beiden Effekte zu einer deutlichen Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Legierung Si-Ge#84 (5% Germanium) zeigt bis ca. 800°C fast den gleichen Kurvenverlauf wie germaniumfreies Silizium (Si#179). Erst ab ca. 800°C aufwärts steigt die Kurve für Si#179 stärker an, als die Kurve für Si-Ge#84. Dies kann auf den nominell etwas höheren Phosphorgehalt im reinen Silizium zurückgeführt werden, was durch das langsamere Absinken der Seebeck-Kurve gestützt wird.

Für die Legierung Si-Ge#15 (20%<sub>at</sub> Germanium) sinkt die Leitfähigkeit aufgrund der Streuung der Ladungsträger an den Germaniumatomen und der reduzierten Dotierstoffkonzentration. Das Komposit Si-Ge#93 (9% Germanium) hat sogar eine etwas höhere Leitfähigkeit, als die Silizium-Referenz. Zusammen mit dem ab 800°C geringeren Seebeck-Koeffizienten legen diese Daten nahe, dass weniger Dotierstoff auf der Partikeloberfläche des Siliziums in das Oxid verloren geht. Dies ist vermutlich dadurch bedingt, dass bei Luftkontakt kristallines Germaniumoxid bevorzugt vor amorphem Siliziumoxid entsteht. Möglicherweise ist auch in der Probe weniger Oxid vorhanden, als in den anderen. Beide genannten Punkte führen zu einer etwas höheren Ladungsträgerkonzentration, was die Leitfähigkeit verbessert und den Seebeck-Koeffizienten verringert.

Der *Power-Faktor* der Silizium-Germanium-Proben ist in Abbildung 60 dargestellt. Der beste Power-Faktor wurde für das Kompositmaterial mit 9% Germanium gemessen – bedingt durch die guten Werte bei der elektrischen Leitfähigkeit – er unterscheidet sich im Rahmen der Messgenauigkeit kaum von der Silizium-Probe ohne Germanium. Bei den anderen Proben sinkt der Leistungsfaktor mit sinkendem Phosphoranteil. Der niedrigste Leistungsfaktor wird – bedingt durch die schlechte elektrische Leitfähigkeit – entsprechend an der Probe mit 40% Germanium gemessen.

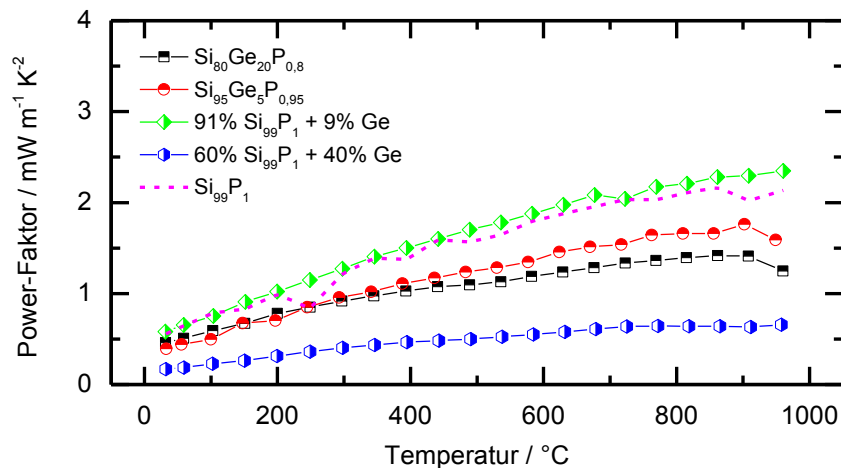


Abbildung 60: Power-Faktor der hier diskutierten SiGe-Proben. Schwarz und rot sind Proben aus legierten Silizium-Germanium-Partikeln dargestellt, grün und blau Proben aus Silizium-Germanium-Partikelkompositen. Als Vergleich ist eine Silizium-Probe mit 1% Phosphor eingezeichnet. Die Proben sind hier zur Erläuterung nach Ihrer Zusammensetzung benannt, die Symbole in den folgenden Abbildungen werden für die Proben beibehalten und geben die konkreten Bezeichnungen wider.

Die *Wärmeleitfähigkeit* der germaniumhaltigen Proben wird bei Raumtemperatur im Vergleich zu reinem Silizium von etwa 15 auf Werte von 3,5 bis unter 1,5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  gesenkt, entsprechend weniger als einem Viertel des Wertes für eine reine Silizium-Probe. Bei allen vier Proben fällt auf, dass die Wärmeleitfähigkeit ab ca. 750°C, parallel zum Knick in der Kurve des Seebeck-Koeffizienten, leicht ansteigt, was ich auf den mit der Ladungsträgeraktivierung ansteigenden elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit zurückführe. Auffällig ist das Komposit Si-Ge#93 (9% Germanium), welches eine fast konstante Wärmeleitfähigkeit bis ca. 800°C aufweist. Diese Probe scheint eine Struktur aufzuweisen, die die Gitterwärmeleitfähigkeit unabhängig von der Temperatur effektiv unterdrückt, gleichzeitig aber die elektrische Leitfähigkeit in sehr geringem Maße beeinflusst.

Als besonders erfolgreich in Bezug auf die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit hat sich die Legierung mit SiGe#15 (20% Germanium) herausgestellt. Hier wurde ein durch die Kombination der drei Streumechanismen Legierung, Nanostrukturierung und vermutlich auch Oxid-ausscheidungen (als zweite Phase) ein sehr niedriger Wert für die Wärmeleitfähigkeit von 1,5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  gemessen, was die Möglichkeiten dieses Ansatzes eindrucksvoll unterstreicht.

### 9.7.2 Der Erfolg der Nanostrukturierung

Für die diskutierten Silizium/Germanium Proben ist in Abbildung 61 der Quotient aus elektrischer und Wärmeleitfähigkeit aufgetragen. Dieser Quotient kann als ein Maß für den Erfolg der Nanostrukturierung herangezogen werden, welche das Ziel verfolgt, die Wärmeleitfähigkeit zu verringern ohne dabei die elektrische Leitfähigkeit zu stark zu beeinträchtigen. Je höher er ist, umso effektiver wird die Wärmeleitfähigkeit reduziert und die elektrische Leitfähigkeit bleibt erhalten. Hier zeigt sich, dass die besten Ergebnisse über den Komposit-Ansatz, Silizium-Nanopartikel mit Germanium-Nanopartikeln in der Gasphase zu mischen und anschließend zu versintern den größten Erfolg erzielt.

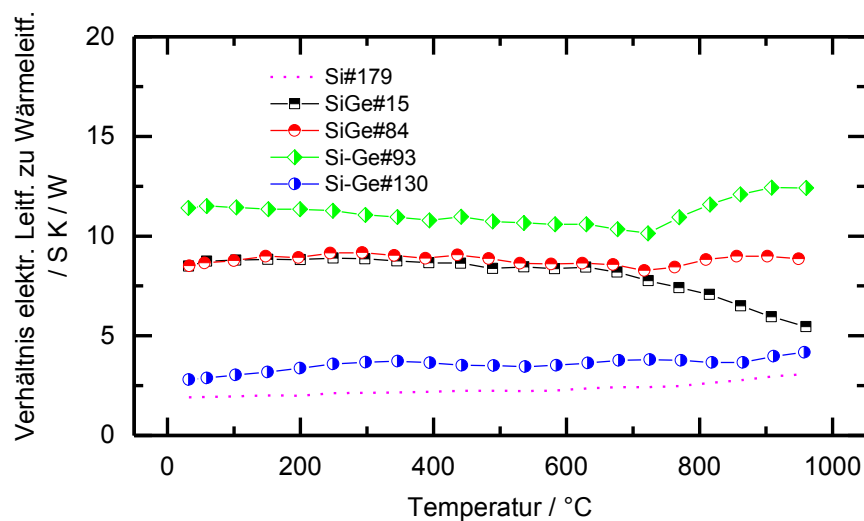


Abbildung 61: Quotient aus elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit. Der Quotient ist ein Maß für den Erfolg des Nanostrukturansatzes für Thermoelektrika, bei dem die Wärmeleitfähigkeit verringert werden soll, ohne die elektrische Leitfähigkeit in gleichem Maße zu verringern.

### 9.7.3 Die thermoelektrische Gütezahl $zT$

Abbildung 59 zeigt den Verlauf der thermoelektrischen Gütezahl der vier Silizium-Germanium-Proben: Das Komposit Si-Ge#93 (9% Germanium) zeigt ein maximales  $zT$  von etwa 0,85 bei etwa 960°C. Dieses Kompositmaterial fiel bereits durch die „erfolgreichste Nanostrukturierung“ (siehe vorherigen Abschnitt) auf und beweist zwei Dinge eindrucksvoll: Der Erfolg bei der Erhöhung der Gütezahl  $zT$  ist eine Frage des Erfolgs oder Misserfolgs der Nanostrukturierung des Materials. Es ist aber zu beachten, dass die Legierung im Bereich bis etwa 400°C minimal bessere  $zT$ -Werte aufweist, als das Komposit.

Um die Ergebnisse an den SiGe-Materialien in den wissenschaftlichen Kontext einzuordnen, wird der Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren hergestellt. Die Arbeiten von Dismukes [59], Rowe [105], Vining [106] und Wang [16] gingen alle von SiGe-Legierungen aus, die erst über mechanische Prozesse verkleinert und anschließend über ein Heißpressverfahren wieder verdichtet wurden.

Tabelle 15 zeigt eine Zusammenstellung der Daten aus den verschiedenen Arbeiten. Zunächst ist zu sehen, dass Nanostrukturierung (Wang und eigene Ergebnisse) Auswirkungen auf den Seebeck-Koeffizienten hat; trotz immens hoher Phosphorkonzentration hat das Ma-

terial von Wang einen Seebeck-Koeffizienten von ca.  $100 \mu\text{V K}^{-1}$ , ähnlich wie das wesentlich schwächer dotierte Material von Dismukes. Unser Material zeigt trotz der zweithöchsten Phosphorkonzentration den höchsten Wert für den Seebeck-Koeffizienten auf. Es ist davon auszugehen, dass die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen diesen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten ausübt.

Tabelle 15: Vergleich verschiedener Si-Ge-Legierungen

	<b>Dismukes</b>	<b>Rowe</b>	<b>Vining</b>	<b>Wang</b>	<b>Eigene</b>
Jahr	1964	1981	1990	2008	
Zusammensetzung	$\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$	$\text{Si}_{63,5}\text{Ge}_{36,5}$	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20} + \text{GaP}$	$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$
Korngröße	Einkristall	5 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	Nanometer	Nanometer
Dotierstoff	Phosphor	Phosphor	Phosphor	Phosphor	Phosphor
Dotierung / $\text{cm}^{-3}$	$2,70 \times 10^{20}$	$1,00 \times 10^{20}$	$1,40 \times 10^{20}$	$1,00 \times 10^{21}$	$4,00 \times 10^{20}$
Seebeck-Koeffizient  / $\mu\text{V K}^{-1}$	100 bei RT	k.A.	130 bei RT	100 bei RT	170 bei RT
	260 bei 900K	k.A.	250 bei 1300K	240 bei 900°C	280 bei 960°C
elektr. Leitfähigkeit / $\text{S cm}^{-1}$	1250 bei RT	k.A.	830 bei RT	820 bei RT	153 bei RT
	550 bei 1200K	k.A.	480 bei 1300K	580 bei 900°C	156 bei 960°C
Wärmeleitfähigkeit / $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	5 bei RT	3,1	4,3 bei 400 K	2,5 bei RT	2 bei RT
	4 bei 900K	1,6	4,5 bei 1300 K	<3 bei 900°C	2,9 bei 960°C
Peak $zT$	1 bei 900K	1,5	1 bei 1150K	1,3 bei 900°C	0,73 bei 860°C

Betrachtet man die elektrische Leitfähigkeit der Proben, so zeigt sich, dass die Werte mit dem Abnehmen der Korngröße stark sinken, ebenfalls bedingt durch die Streuung der Ladungsträger an den Korngrenzen. Im Einkristall wurden Raumtemperaturwerte zwischen um  $1250 \text{ S cm}^{-1}$  gefunden, welche von keiner der Mikro- oder Nano-Proben erreicht wird, obwohl diese deutlich höher dotiert sind und einen geringeren Germanium-Anteil aufweisen, welcher ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit reduziert. Bei Temperaturen im Bereich um  $1000^\circ\text{C}$  und darüber schwindet der Einfluss der Nanostrukturen auf die elektrische Leitfähigkeit, Wang et al. haben gezeigt, dass bei hoher Dotierung Werte in der gleichen Größenordnung wie beim Einkristall realisierbar sind.

Die Wärmeleitfähigkeit sinkt ebenfalls deutlich mit der Korngröße. Die Einkristallprobe erreicht einen guten Wert von  $5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  durch einen hohen Anteil von 30% Germanium. Die Mikro- und Nanostrukturen können diesen Wert noch deutlich, trotz eines um 1/3 geringeren Germanium-Anteils, unterbieten.

Unsere beste Probe erreichte aufgrund der Nanostrukturierung einen Rekordwert von nur  $2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Alles in allem kann die Nanostrukturierung das „Prinzip



## Charakterisierung

viel Germanium hilft viel“ hier aushebeln und zeigen, dass nanostrukturierte Proben mit moderatem Germaniumanteil in der Lage sind, die Werte der Proben mit viel Germanium zu überbieten.

### 9.7.4 Umwandlungseffizienz der hergestellten Materialien

Für das beste Komposit und die beste Legierung wird der Wirkungsgrad (Formel 26) der thermoelektrischen Umwandlung berechnet und mit der besten Proben aus dotiertem Silizium verglichen. Dazu werden die aus den Messdaten berechneten  $zT$ -Werte herangezogen und die Effizienz wird gemäß Formel 26 aus Kapitel 1 berechnet. Für die kalte Seite wurde Raumtemperatur (293 K) angenommen. Die berechneten Werte sind in Abbildung 62 aufgetragen.

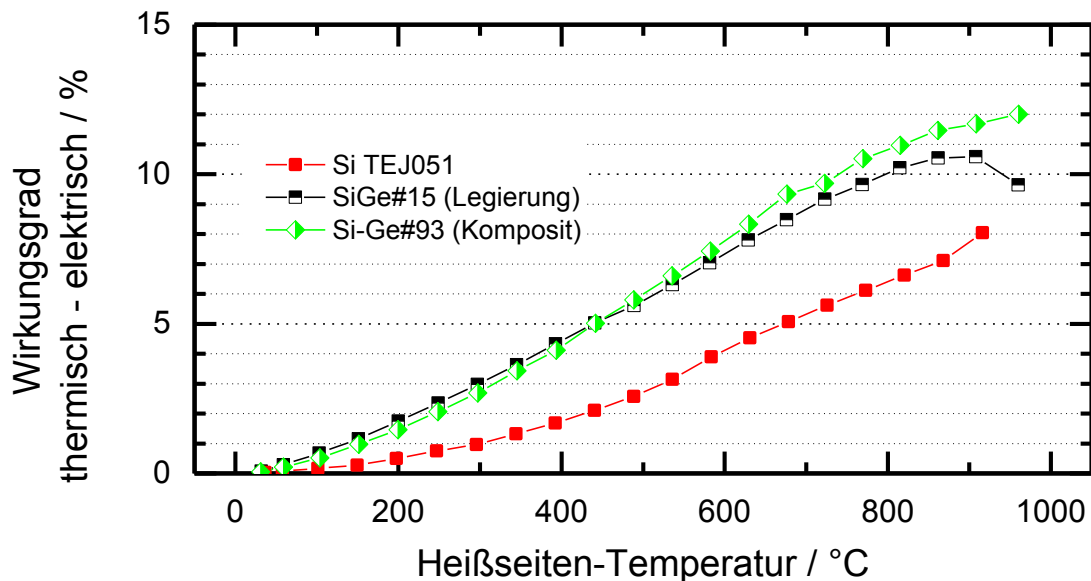


Abbildung 62: Berechneter Wirkungsgrad der besten Silizium-, Legierungs- und Kompositprobe.

Aus der Auftragung geht deutlich hervor, dass die Verwendung von Silizium und Silizium-Germanium als Niedertemperatur-Thermoelektrikum keinen Sinn macht. Bei 400°C beträgt die Umwandlungseffizienz im besten Fall gut 4%. Mit steigender Temperatur steigt der Gesamtwirkungsgrad mit ansteigendem  $zT$ . Der Hauptgrund für die steigende Umwandlungseffizienz ist allerdings, dass der Carnot-Wirkungsgrad, welcher stärker mit der Temperatur ansteigt, als  $zT$ , in diese Effizienz mit einfließt. Silizium(-Germanium) als Hochtemperatur-Thermoelektrikum profitiert so mehr von dem stark steigenden Carnot-Wirkungsgrad, als von dem moderat ansteigenden  $zT$  des Materials. Überall dort, wo es auf den Preis des Materials ankommt, etwa in einem Massenmarkt, ist Silizium gut anzuwenden und verspricht, bei Ausnutzung der möglichen Temperaturspreizung eine verwertbare Stromerzeugung aus Abwärme. Wenn die Effizienz der Umwandlung von Wärme in Strom eine bedeutendere Rolle spielt, ist es möglich durch die Verwendung von Kompositmaterialien die Effizienz weiter zu steigern.

## 10 Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die Herstellung von Silizium-basierten Nanopartikeln in einem Mikrowellen-Plasmareaktor, ihre Eigenschaften, Versinterung zu makroskopischen Festkörpern sowie deren strukturellen und thermoelektrischen Eigenschaften. Anforderungen an Materialien zur thermoelektrischen Stromgewinnung sind hohe Verfügbarkeit, geringe Toxizität und hohe Effizienz. Silizium erfüllt diese Bedingungen in nanostrukturierter Form. Der Einfluss verschiedener Faktoren wie Dotierstoffgehalt, Sauerstoffgehalt, Verarbeitung oder Zusatz von Germanium auf die thermoelektrische Güte von Silizium bzw. Silizium-Germanium wird untersucht.

Silizium- und Silizium-Germanium-Nanopartikel werden in einem Mikrowellen-Plasma über die Pyrolyse von Silan, bzw. Silan und German hergestellt. Die Synthese dieser Nanopartikel in der Gasphase erfolgt über die Schritte Pyrolyse–Nukleation–Kondensation–Koagulation/Koaleszenz. Den größten Einfluss auf die Partikelgröße und -morphologie hat das Temperatur-Zeit-Profil während der Synthese im Reaktor. Die thermische Zersetzung des Prekursors Silan erfolgt über Abspaltung von Wasserstoff-Atomen wodurch reaktive Spezies als Zwischenprodukt entstehen. Es folgt die Anlagerung der reaktiven Spezies des Prekursors aneinander. Unter sukzessiver Abspaltung von Wasserstoff wachsen die dann Cluster genannten Zusammenschlüsse weiter zu Partikeln mit definierten Volumeneigenschaften. Die Partikel wachsen entsprechend dem Temperatur-Zeit-Profil über Koagulation und Koaleszenz. Das Wachstum endet, wenn die Temperatur der Partikel unter ihren Schmelzpunkt fällt. Bei der Plasmasynthese läuft das Partikelwachstum im Wesentlichen über die drei Phasen Initialwachstum–Rapidwachstum–Wachstumssättigung ab. Hier spielen zusätzliche Effekte durch Aufladung der Partikel eine wesentliche Rolle beim Wachstum.

Silizium-Nanopartikel wurden mit bis Phosphor oder Bor dotiert werden. Nach der Synthese ist die Oberfläche der Partikel mit Wasserstoff terminiert. An Luftsauerstoff oxidieren die Partikel mit der Zeit, bei Partikeln mit sehr großer spezifischer Oberfläche und hohem Phosphorgehalt kann diese Oxidation auch sehr schnell und stark exotherm erfolgen.

Es werden zwei verschiedene Aufbauten zur Herstellung von Silizium- und Silizium-Nanopartikeln einerseits und für die Herstellung der Kompositmaterialien andererseits verwendet. Die chemische Zusammensetzung und die Partikelgröße kann über die Auswahl geeigneter (Prekursor-)Gasgemische, Massenströme, Reaktordrücke und Mikrowellenleistungen eingestellt werden.

Der nächste Verarbeitungsschritt zu Thermoelektrika ist die Verdichtung zu nanostrukturierten Festkörpern. Dies erfolgt über den Spark-Plasma-Sinter-Prozess, bei dem das Nanopartikelpulver uniaxial gepresst und durch einen elektrischen Strom erhitzt wird. Die Partikel verbinden sich dabei an den Grenzflächen und bilden eine durchgehende Matrix in einen mechanisch stabilen Festkörper.

Chargen von Silizium-Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern zwischen 5 und 50 nm wurden hergestellt und mit Gasadsorption, Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie und

Infrarotspektroskopie charakterisiert. Die Partikel sind einkristallin, sphärisch mit Wasserstoffterminierter Oberfläche und enger Größenverteilung. Die aus Elektronenmikroskopie, Gasadsorption und Röntgendiffraktometrie errechneten mittleren Durchmesser stimmen mit geringen Abweichungen überein.

Die Sinterkörper aus dem Spark-Plasma-Sinter-Prozess wurden ebenfalls durch Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Partikel waren nach dem Sintern zu einem makroskopischen Festkörper versintert, die mittlere Partikelgröße war auf Werte zwischen 60 und 100 nm angewachsen. Dabei zeigte sich, dass das  $\text{SiO}_2$  auf den Nanopartikeln das Kornwachstum hemmte. Die Sinterkörper weisen eine durchgehende Silizium-Matrix auf, die Präzipitate aus  $\text{SiO}_2$  sowie einige wenige Hohlräume enthält. Die Korngrenzen zwischen einzelnen Kristallen sind im Elektronenmikroskop ebenfalls erkennbar.

Die Wärmekapazität der Sinterkörper, als wichtiger Parameter für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, wurde mit dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt und es wurde festgestellt, dass der Wert durch die Nanostrukturierung etwas über den Werten des Bulk-Siliziums lag.

Die Konzentration der Dotierstoffe Phosphor und Bor in den Nanopartikeln wurde variiert und der Einfluss des Dotierstoffgehalts sowie der Exposition der Partikel an Luft wurde untersucht. Es wurde festgestellt, dass die thermoelektrische Gütezahl  $zT$  bei minimaler Luftexposition des Partikelrohmaterials (mit  $zT = 0,3$ ) und einem Phosphorgehalt von 2% (mit  $zT = 0,53$ ) die besten Werte in der jeweiligen Serie erzielten. Der Einfluss der Sinter Temperatur auf die thermoelektrische Güte wurde ebenfalls untersucht, es zeigte sich, dass eine Temperatur von 1100 °C eine geringe Erhöhung der maximalen Güte von etwa  $zT = 0,38$  auf  $zT = 0,45$  brachte.

Um die thermoelektrische Güte zu erhöhen wurden ebenfalls Proben aus Si-Ge-Legierungen hergestellt. Im Vergleich zu den Pendants aus Si konnte die Güte auf einen Höchstwert von  $zT = 0,75$  bei 970°C bei 5% Germaniumgehalt verbessert werden.

Die erstmals realisierten Nanokompositproben wiesen gegenüber den Legierungen eine nochmals erhöhte Gütezahl auf, die beste Probe erreichte einen Höchstwert von  $zT = 0,85$  bei 970°C bei einem Germaniumgehalt von 9%. Der Germaniumgehalt wurde jeweils mit energiedispersiver Röntgenbeugung im Elektronenmikroskop bestimmt.

Die mögliche Umwandlungseffizienz der hergestellten Thermoelektrika beträgt bei 900°C ca. 12% für das beste Si-Ge-Komposit, ca. 11 % für die beste SiGe-Legierung und 8% für die beste Silizium-Probe.

Es wurde gezeigt, dass die Mikrowellensynthese einen Prozess darstellt, mit dem Nanopartikel für thermoelektrische Anwendungen generiert werden können. Die Eigenschaften der Partikel sind über die Prozesskontrolle einstellbar und die Partikel können über Stromsinterverfahren unter Bewahrung der Nanostrukturen zu makroskopischen Festkörpern verarbeitet werden. Plasmasynthese und Sinterprozess sind skalierbar, sodass auch eine Produktion (zumindest) in Kleinserie denkbar ist. Die thermoelektrische Güte wird als gut genug eingestuft, als dass bei ausreichend niedrigen Produktionskosten ein kommerzieller Einsatz denkbar ist.

# 11 Literatur

1. Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nature Materials, 2008. **7**(2): p. 105-114.
2. Bennet, G.L. *Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier*. in *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC)*. 2006. San Diego, CA: American Institute of Aeronautics and Astronautics.
3. Igor Kudrik, Charles Digges, Alexander Nikitin, Nils Böhmer, Vladimir Kuznetsov, and V. Larin, *The Russian Nuclear Industry - The Need for Reform*, in *Bellona Report*. 2004, The Bellona Foundation: Oslo, Murmansk, Brüssel, St. Petersburg. p. 190ff.
4. Rowe, D.M. *Thermoelectric Power for automobiles Arrives in Europe*. [Webpage] 2009 13.09.2013]; Available from: <http://www.its.org/node/5670>.
5. Hielscher, G., *Thermoelektrischer Generator wandelt Abwärme in Strom um*. Net-Journal, 2009. **7**(8): p. 14-15.
6. Dresselhaus, M.S., G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna, *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials*. Advanced Materials, 2007. **19**: p. 1043-1053.
7. Chen, G., M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.P. Fleurial, and T. Caillat, *Recent developments in thermoelectric materials*. International Materials Reviews, 2003. **48**(1): p. 45-66.
8. Bux, S.K., R.G. Blair, P.K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M.S. Dresselhaus, R.B. Kaner, and J.-P. Fleurial, *Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material*. Advanced Materials, 2009. **19**(15): p. 2445-2452.
9. Langmuir, I., *Oscillations in ionized gases*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1928. **14**: p. 627-637.
10. Palomares, J.M., E.I. Iordanova, A. Gamero, A. Sola, and J.J.A.M. van der Mullen, *Atmospheric microwave-induced plasmas in Ar/H-2 mixtures studied with a combination of passive and active spectroscopic methods*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2010. **43**(39).
11. Jankowski, K.J. and E. Reszke, *An Introduction to Microwave Plasma Spectrometries*. Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry, 2011: p. 1-22.
12. Vollath, D., *Plasma synthesis of nanopowders*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**: p. 39-57.
13. Perrin, J., O. Leroy, and M.C. Bordage, *Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry*. Contributions to Plasma Physics, 1996. **36**(1): p. 3-49.
14. Hänel, D., *Elementare Gaskinetik*, in *Molekulare Gasdynamik*. 2004, Springer.
15. Dresselhaus, M.S., G. Chen, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, M.Y. Tang, D. Vashaee, H. Lee, X. Wang, G. Joshi, G. Zhu, D. Wang, R. Blair, S. Bux, and R. Kaner, *Nanocomposites to enhance ZT in thermoelectrics*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 2008. **1044**: p. 1044-U02-04.
16. Wang, X.W., H. Lee, Y.C. Lan, G.H. Zhu, G. Joshi, D.Z. Wang, J. Yang, A.J. Muto, M.Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M.S. Dresselhaus, G. Chen, and Z.F. Ren, *Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(19): p. 193121-3.
17. Santhanam, S., N.J. Takas, W.M. Nolting, P.F.P. Poudeu, and K.L. Stokes. *Effect of Sn substitution on the thermoelectric properties of nanostructured bulk Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> alloy*. in *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2011.
18. Li, J.Q., S.P. Li, Q.B. Wang, L. Wang, F.S. Liu, and W.Q. Ao, *Effect of Ce-doping on thermoelectric properties in PbTe alloys prepared by spark plasma sintering*. Journal of Electronic Materials, 2011. **40**(10): p. 2063-2068.
19. Bakhtar, F., J.B. Young, A.J. White, and D.A. Simpson, *Classical nucleation theory and its application to condensing steam flow calculations*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2005. **219**(12): p. 1315-1333.
20. Lehtinen, K.E.J., R.S. Windeler, and S.K. Friedlander, *Prediction of nanoparticle size and the onset of dendrite formation using the method of characteristic times*. Journal of Aerosol Science, 1996. **27**(6): p. 883-896.

21. Hogness, T.R., T.L. Wilson, and W.C. Johnson, *The thermal decomposition of silane*. Journal of the American Chemical Society, 1936. **58**: p. 108-112.
22. Petersen, E.L. and M.W. Crofton, *Measurements of High-Temperature Silane Pyrolysis Using SiH<sub>4</sub> IR Emission and SiH<sub>2</sub> Laser Absorption*. The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(50): p. 10988-10995.
23. Eversteijn, F., *Gas-phase decomposition of silane in a horizontal epitaxial reactor*. PHILIPS RESEARCH REP, 1971. **26**(2): p. 134-144.
24. Murthy, T.U.M.S., N. Miyamoto, M. Shimbo, and J. Nishizawa, *Gas-phase nucleation during the thermal decomposition of silane in hydrogen*. Journal of Crystal Growth, 1976. **33**(1): p. 1-7.
25. Sloodman, F. and J.-C. Parent, *Homogeneous gas-phase nucleation in silane pyrolysis*. Journal of Aerosol Science, 1994. **25**(1): p. 15-21.
26. Veprek, S., K. Schopper, O. Ambacher, W. Rieger, and M.G.J. Veprekheijman, *Mechanism of Cluster Formation in a Clean Silane Discharge*. Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(7): p. 1935-1942.
27. Swihart, M.T. and S.L. Girshick, *Thermochemistry and kinetics of silicon hydride cluster formation during thermal decomposition of silane*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(1): p. 64-76.
28. Doyle, J.R., D.A. Doughty, and A. Gallagher, *Plasma Chemistry in Silane Germane and Disilane Germane Mixtures*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(10): p. 4727-4738.
29. Newman, C.G., J. Dzarnoski, M.A. Ring, and H.E. O'Neal, *Kinetics and mechanism of the germane decomposition*. International Journal of Chemical Kinetics, 1980. **12**(9): p. 661-670.
30. Lemieux, J.M., S.D. Chambreau, and J. Zhang, *Mixed silicon-germanium clusters, SixGeyHz, in the gas phase by flash pyrolysis of silane and germane*. Chemical Physics Letters, 2008. **459**(1-6): p. 49-53.
31. Roth, R., K. Spears, G. Stein, and G. Wong, *Spatial dependence of particle light scattering in an rf silane discharge*. Applied Physics Letters, 1985. **46**(3): p. 253-255.
32. Watanabe, Y., *Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(19): p. R329.
33. Mangolini, L., *Synthesis, properties, and applications of silicon nanocrystals*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2013. **31**(2): p. 020801-020801-29.
34. Knipping, J., H. Wiggers, B. Rellinghaus, P. Roth, D. Konjhozic, and C. Meier, *Synthesis of High Purity Silicon Nanoparticles in a Low Pressure Microwave Reactor*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004. **4**: p. 1039.
35. Bapat, A., C. Anderson, C.R. Perrey, C.B. Carter, S.A. Campbell, and U. Kortshagen, *Plasma synthesis of single-crystal silicon nanoparticles for novel electronic device applications*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2004. **46**(12 B): p. B97-B109.
36. Shen, Z., T. Kim, U. Kortshagen, P.H. McMurtry, and S.A. Campbell, *Formation of highly uniform silicon nanoparticles in high density silane plasmas*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(4): p. 2277-2283.
37. Kendrick, C., G. Klafehn, T. Guan, I. Anderson, H. Shen, J. Redwing, and R. Collins, *Controlled growth of SiNPs by plasma synthesis*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **124**(0): p. 1-9.
38. So, K.S., H. Lee, T.H. Kim, S. Choi, and D.W. Park, *Synthesis of silicon nanopowder from silane gas by RF thermal plasma*. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 2014. **211**(2): p. 310-315.
39. Lam, C., Y.F. Zhang, Y.H. Tang, C.S. Lee, I. Bello, and S.T. Lee, *Large-scale synthesis of ultrafine Si nanoparticles by ball milling*. Journal of Crystal Growth, 2000. **220**(4): p. 466-470.
40. Švrček, V., J.L. Rehspringer, E. Gaffet, A. Slaoui, and J.C. Muller, *Unaggregated silicon nanocrystals obtained by ball milling*. Journal of Crystal Growth, 2005. **275**(3-4): p. 589-597.
41. Yasar-Inceoglu, O. and L. Mangolini, *Characterization of Si-Ge alloy nanocrystals produced in a non-thermal plasma reactor*. Materials Letters, 2013. **101**(0): p. 76-79.
42. Pi, X.D. and U. Kortshagen, *Nonthermal plasma synthesized freestanding silicon-germanium alloy nanocrystals*. Nanotechnology, 2009. **20**(29).
43. Olesinski, R.W., N. Kanani, and G.J. Abbaschian, *The P-Si (Phosphorus-Silicon) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985. **6**(2): p. 130-131.
44. Pi, X.D., R. Gresback, R.W. Liptak, S.A. Campbell, and U. Kortshagen, *Doping efficiency, dopant location, and oxidation of Si nanocrystals*. Applied Physics Letters, 2008. **92**: p. 123102.

45. Stegner, A.R., R.N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M.S. Brandt, *Doping efficiency in freestanding silicon nanocrystals from the gas phase: Phosphorus incorporation and defect-induced compensation*. Physical Review B, 2009. **80**(16): p. 165326.
46. Olesinski, R. and G. Abbaschian, *The B-Si (Boron-Silicon) system*. Journal of Phase Equilibria, 1984. **5**(5): p. 478-484.
47. Cantele, G., E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, and S. Ossicini, *First-principles study of n - and p -doped silicon nanoclusters*. Physical Review B, 2005. **72**(11): p. 113303.
48. Schierning, G., R. Theissmann, H. Wiggers, D. Sudfeld, A. Ebbers, D. Franke, V.T. Witusiewicz, and M. Apel, *Microcrystalline silicon formation by silicon nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(8): p. 084305.
49. Perego, M., C. Bonafos, and M. Fanciulli, *Phosphorus doping of ultra-small silicon nanocrystals*. Nanotechnology, 2010. **21**(2): p. 025602.
50. de Boor, J., D.S. Kim, X. Ao, M. Becker, N.F. Hinsche, I. Mertig, P. Zahn, and V. Schmidt, *Thermoelectric properties of porous silicon*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2012. **107**(4): p. 789-794.
51. Kuchling, H., *Taschenbuch der Physik*. Vol. 17. 2001, Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag.
52. He, Y., D. Donadio, and G. Galli, *Heat transport in amorphous silicon: Interplay between morphology and disorder*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(14): p. 144101-3.
53. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. Vol. 15. 2013, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.
54. Solymar, L. and D. Walsh, *Electrical Properties of Materials*. Vol. 6. 1998, Oxford: Oxford University Press.
55. Pearson, G.L. and J. Bardeen, *Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus*. Physical Review, 1949. **75**(5): p. 865-883.
56. Toberer, E.S., A. Zevalkink, and G.J. Snyder, *Phonon engineering through crystal chemistry*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(40): p. 15843-15852.
57. Shanks, H.R., P.D. Maycock, P.H. Sides, and G.C. Danielson, *Thermal Conductivity of Silicon from 300 to 1400K*. Physical Review, 1963. **130**(5): p. 1743.
58. Slack, G.A., *Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond*. Journal of Applied Physics, 1964. **35**(12): p. 3460-3466.
59. Dismukes, J.P., L. Ekstrom, F. Steigmeier, I. Kudman, and D.S. Beers, *Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300°K*. Journal of Applied Physics, 1964. **35**(10): p. 2899-2907.
60. Meddins, H.R. and J.E. Parrott, *The thermal and thermoelectric properties of sintered germanium-silicon alloys*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976. **9**(7): p. 1263.
61. Yonenaga, I., W.J. Li, T. Akashi, T. Ayuzawa, and T. Goto, *Temperature dependence of electron and hole mobilities in heavily impurity-doped SiGe single crystals*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(6): p. -.
62. Rowe, D.M., V.S. Shukla, and N. Savvides, *Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys*. Nature, 1981. **290**(5809): p. 765-766.
63. Rowe, D.M. and V.S. Shukla, *The Effect of Phonon-Grain Boundary Scattering on the Lattice Thermal-Conductivity and Thermoelectric Conversion Efficiency of Heavily Doped Fine-Grained, Hot-Pressed Silicon Germanium Alloy*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(12): p. 7421-7426.
64. Tai, Y.C., C.H. Mastrangelo, and R.S. Muller. *THERMAL CONDUCTIVITY OF HEAVILY DOPED LPCVD POLYSILICON*. 1987.
65. Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, 1993. **47**(19): p. 12727.
66. Tang, J.Y., H.T. Wang, D.H. Lee, M. Fardy, Z.Y. Huo, T.P. Russell, and P.D. Yang, *Holey Silicon as an Efficient Thermoelectric Material*. Nano Letters, 2010. **10**(10): p. 4279-4283.
67. Kim, W., J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, and A. Majumdar, *Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors*. Physical Review Letters, 2006. **96**(4): p. 045901-4.
68. Huelser, T., S.M. Schnurre, H. Wiggers, and C. Schulz, *Gas-phase synthesis of nanoscale silicon as an economical route towards sustainable energy technology*. Kona-Powder and Particle, 2011. **29**(191): p. 2011.
69. Schierning, G., T. Claudio, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, A. Becker, J. Denker, H. Wiggers, R.P. Hermann, and R. Schmechel. *Nanocrystalline silicon compacted by spark-*

- plasma sintering: Microstructure and thermoelectric properties*. in *Material Research Society Symposium*. 2010.
70. Mingo, N., D. Hauser, N.P. Kobayashi, M. Plissonier, and A. Shakouri, "Nanoparticle-in-Alloy" Approach to Efficient Thermoelectrics: Silicides in SiGe. *Nano Letters*, 2009. **9**(2): p. 711-715.
  71. Zhu, G.H., H. Lee, Y.C. Lan, X.W. Wang, G. Joshi, D.Z. Wang, J. Yang, D. Vashaee, H. Guilbert, A. Pillitteri, M.S. Dresselhaus, G. Chen, and Z.F. Ren, *Increased Phonon Scattering by Nanograins and Point Defects in Nanostructured Silicon with a Low Concentration of Germanium*. *Physical Review Letters*, 2009. **102**(19): p. 196803-4.
  72. Jeong, C., S. Datta, and M. Lundstrom, *Thermal conductivity of bulk and thin-film silicon: A Landauer approach*. *Journal of Applied Physics*, 2012. **111**(9).
  73. Minnich, A.J., M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, and G. Chen, *Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects*. *Energy & Environmental Science*, 2009. **2**(5): p. 466-479.
  74. De Vos, A., *Endoreversible thermoeconomics*. *Energy Conversion and Management*, 1995. **36**(1): p. 1-5.
  75. Brown, T.J., R.A. Shaw, T. Bide, E. Petavratzi, E.R. Raycraft, and A.S. Walters, *World Mineral Production 2007-2001*. 2013, British Geological Survey. Natural Environment Research Council: Keyworth, Nottingham.
  76. BMWGroup, *Geschäftsbericht 2012*. 2012, BMWGroup. p. 5.
  77. Weise, C., *Towards the modelling of a spray flame process for nanoparticle synthesis*. 2015, Duisburg, Essen, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2015.
  78. Engemann, J. and M. Walter, *Modelling of microwave plasma sources: potential and applications*. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 1999. **41**: p. B259-B272.
  79. Leng, Y., *Materials Characterization - An Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 2008, Singapur: John Wiley & Sons (Asia).
  80. Fultz, B. and J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 3 ed. 2008, Berlin-Heidelberg: Springer.
  81. Munir, Z., U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. *Journal of Materials Science*, 2006. **41**(3): p. 763-777.
  82. Khursheed, A., *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*. 2011, Singapur: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
  83. Kessler, V. 2014.
  84. Parker, W.J., R.J. Jenkins, C.P. Butler, and G.L. Abbott, *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*. *Journal of Applied Physics*, 1961. **32**(9): p. 1679-1684.
  85. Kaiser, G. (2009) *Die Bestimmung der spezifischen Wärme - Grundlagen und Applikation*. Onset **5**.
  86. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
  87. Schwesig, D., G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, H. Wiggers, R. Schmechel, and D.E. Wolf, *From nanoparticles to nanocrystalline bulk: Percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles*. *Nanotechnology*, 2011. **22**(13).
  88. Socrates, G., *Infrared Charactersitic Group Frequencies - Tables and Charts*. 1994, Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
  89. Schierning, G., N. Stein, R. Theissmann, A. Becker, N. Petermann, H. Wiggers, and R. Schmechel, *Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites*. to be published, 2010.
  90. Olesinski, R., N. Kanani, and G. Abbaschian, *The P-Si (Phosphorus-Silicon) system*. *Journal of Phase Equilibria*, 1985. **6**(2): p. 130-133.
  91. Gladden, J.R., G. Li, R. Adebisi, S. Firdosy, T. Caillat, and V. Ravi, *High-temperature elastic moduli of bulk nanostructured n- and p-type silicon germanium*. *Physical Review B*, 2010. **82**(4): p. 045209.
  92. Amano, T., B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, R. Hartman, C.B. Vining, and C.A. Alexander, *High-Temperature Heat Contents, Thermal Diffusivities, Densities, and Thermal-Conductivities of N-Type SiGe(Gap), P-Type SiGe(Gap), and P-Type SiGe Alloys*. *Journal of Applied Physics*, 1987. **62**(3): p. 819-823.
  93. Tan, Z.C., L. Wang, and Q. Shi, *Study of heat capacity enhancement in some nanostructured materials*. *Pure and Applied Chemistry*, 2009. **81**(10): p. 1871-1880.
  94. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. Vol. 14. 2006, München: Oldenbourg.
  95. Desai, P.D., *Thermodynamic Properties of Iron and Silicon*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1986. **15**(3): p. 967-983.



## Literatur

96. Green, M.A., *Intrinsic Concentration, Effective Densities of States, and Effective Mass in Silicon*. Journal of Applied Physics, 1990. **67**(6): p. 2944-2954.
97. Stranz, A., J. Kähler, A. Waag, and E. Peiner, *Thermoelectric properties of high-doped silicon from room temperature to 900 K*. Journal of Electronic Materials, 2013. **42**(7): p. 2381-2387.
98. Borshchevsky, A., J.P. Fleurial, and J. Vandersande, *Experimental Approaches for Improving SiGe Thermoelectric Efficiency at Jpl*. Proceedings of the 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vols 1-6, 1990: p. 397-401.
99. Swanson and Tatge, National Bureau of Standards, 1951. **51**(18).
100. Swanson and Tatge, National Bureau of Standards Circ., 1953. **539**(51).
101. Vegard, L., *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*. Zeitschrift Fur Physik, 1921. **5**(1): p. 17-26.
102. Adachi, S., *Silicon-Germanium Alloy (SixGe1-x)*, in *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*. 1999, Springer US. p. 94-112.
103. Dismukes, J.P., L. Ekstrom, and R.J. Paff, *Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys*. The Journal Physical Chemistry, 1964. **68**(10): p. 3021-3027.
104. Olesinski, R.W. and G.J. Abbaschian, *The Ge-Si (Germanium-Silicon) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1984. **5**(2).
105. Rowe, D.M. and V.S. Shukla, *The effect of phonon grain-boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavily doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy*. Vol. 52. 1981: AIP. 7421-7426.
106. Vining, C.B., W. Laskow, J.O. Hanson, R.R.V.d. Beck, and P.D. Gorsuch, *Thermoelectric properties of pressure-sintered Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> thermoelectric alloys*. Journal of Applied Physics, 1991. **69**: p. 4333.

## 11.1 Eigene Arbeiten

1. Stein, N.; Schierning, G.; Petermann, N.; Wiggers, H.; Theissmann, R.; Schmechel, R.  
Influence of spark plasma sintering parameters on the thermo-electric performance of nanocrystalline silicon  
1st International Conference on Materials for Energy (EnMat), Karlsruhe (2010)
2. Stein, N.; Petermann, N.; Theissmann, R.; Schierning, G.; Schmechel, R.; Wiggers, H.  
Artificially nanostructured n-type SiGe bulk thermoelectrics through plasma enhanced growth of alloy nanoparticles from the gas phase  
Journal of Materials Research, 26 (2011) 1872-1878
3. Petermann, N.; Stein, N.; Schierning, G.; Theissmann, R.; Stoib, B.; Brandt, M.S.; Hecht, C.; Schulz, C.; Wiggers, H.  
Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties  
Journal of Physics D-Applied Physics, 44 (2011) 174034
4. Niesar, S.; Fabian, W.; Petermann, N.; Herrmann, D.; Riedle, E.; Wiggers, H.; Brandt, M.S.; Stutzmann, M.  
Efficiency Enhancement in Hybrid P3HT/Silicon Nanocrystal Solar Cells  
Green, 1 (2011) 339-350
5. Becker, A.; Schierning, G.; Theissmann, R.; Meseth, M.; Benson, N.; Schmechel, R.; Schwesig, D.; Petermann, N.; Wiggers, H.; Ziolkowski, P.  
A sintered nanoparticle p-n junction observed by a Seebeck microscan  
Journal of Applied Physics, 111 (2012) 054320
6. Behrenberg, D.; Franzka, S.; Petermann, N.; Wiggers, H.; Hartmann, N.  
Photothermal laser processing of thin silicon nanoparticle films: on the impact of oxide formation on film morphology  
Applied Physics A-Materials Science & Processing, 106 (2012) 853-861
7. Stoib, B.; Langmann, T.; Matich, S.; Antesberger, T.; Stutzmann, N.; Brandt, S.; Stein, N.; Schmechel, R.; Schierning, G.; Angst, D.E.; Wolf, H.; Petermann, M.; Wiggers, H.  
Laser-sintered thin films of doped SiGe nanoparticles  
Applied Physics Letters, 100 (2012) 231907
8. Chavez, R.; Becker, A.; Kessler, V.; Engenhorst, M.; Petermann, N.; Schierning, G.; Schmechel, R.  
A new thermoelectric concept using large area PN junctions  
Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 1543 / Materials Research Society (Hrsg.), MRS Online Proceedings Library (2013) S. 3 – 8
9. Becker, A.; Chavez, R.; Petermann, N.; Schierning, G.; Schmechel, R.  
A thermoelectric generator concept using a p–n Junction; experimental proof of principle  
Journal of Electronic Materials, 42 (2013) 2297-2300

10. Stoib, B.; Langmann, T.; Petermann, N.; Matich, S.; Sachsenhauser, M.; Wiggers, H.; Stutzmann, M.; Brandt, M.S.  
Morphology, thermoelectric properties and wet-chemical doping of laser-sintered germanium nanoparticles  
*Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 210 (2013) 153-160
11. Becker, A.; Chavez, R.; Petermann, N.; Schierning, G.; Schmechel, R.  
A thermoelectric generator concept using a p-n junction: Experimental proof of principle  
*Journal of Electronic Materials*, 42 (2013) 2297-2300
12. Behrenberg, D.; Franzka, S.; Petermann, N.; Wiggers, H.; Hartmann, N.  
Fabrication of periodic surface topographies via sequential photothermal laser microsin-  
tering of silicon nanoparticle films  
*Applied Surface Science*, 278 (2013) 278-283
13. Meseth, M.; Kunert, B.C.; Bitzer, L.; Kunze, F.; Meyer, S.; Kiefer, F.; Dehnen, M.; Orth-  
ner, H.; Petermann, N.; Kummer, M.; Wiggers, H.; Harder, N.P.; Benson, N.; Schmechel,  
R.  
Excimer laser doping using highly doped silicon nanoparticles  
*Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 210 (2013) 2456-2462
14. Kessler, V.; Dehnen, M.; Chavez, R.; Engenhorst, M.; Stötzel, J.; Petermann, N.; Hesse,  
K.; Hülser, T.P.; Spree, M.; Stiewe, C.; Ziolkowski, P.; Schierning, G.; Schmechel, R.  
Fabrication of High-Temperature-Stable Thermoelectric Generator Modules Based on  
Nanocrystalline Silicon  
*Journal of Electronic Materials*, 43 (2014) 1389-1396
15. Claudio, T.; Stein, N.; Stroppa, D.G.; Klobes, B.; Koza, M.M.; Kudejova, P.; Petermann,  
N.; Wiggers, H.; Schierning, G.; Hermann, R.P.  
Nanocrystalline silicon: lattice dynamics and enhanced thermoelectric properties  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 25701-25709
16. Petermann, N.; Stötzel, J.; Stein, N.; Kessler, V.; Wiggers, H.; Theissmann, R.; Schiern-  
ing, G.; Schmechel, R.  
Thermoelectrics from silicon nanoparticles: the influence of native oxide  
*The European Physical Journal B*, 88 (2015) 163
17. Petermann, N.; Schneider, T.; Stötzel, J.; Stein, N.; Weise, C.; Wlokas, I.; Schierning, G.;  
Wiggers, H.  
Microwave plasma synthesis of si/ge and si/wsi 2 nanoparticles for thermoelectric appli-  
cations  
*Journal of Physics D: Applied Physics*, 48 (2015) 314010